

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 giugno 1908.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Zoologia. — Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite. — Produzione delle galle da parte delle radicolle. — Differenze tra le fillosere radicolle nelle varie stagioni dell'anno. Nota preliminare del Socio B. GRASSI e della dott. A. FOÀ.

Molti hanno tentato di ottenere la produzione di galle senza l'intervento dell'uovo d'inverno, forzando fillossere delle radici a vivere sulle foglie; soltanto pochi, dopo inani tentativi, riuscirono allo scopo e precisamente il Riley, il Balbiani, il Franceschini e il Cornu.

Il Riley durante tutto l'inverno (1870?) ha tentato, evidentemente in una serra, di fare attecchire giovani radicolle sulle foglie e ottenne soltanto una volta una galla incompleta, la cui fondatrice morì senza depositare le uova.

Il Balbiani (1874) a poco a poco, gradualmente (in tubi da esperimento?) abituò a vivere a contatto d'aria più secca le fillosere radicolle e dopo due o tre generazioni è arrivato a trasformare la fillossera sotterranea in un animale a vita aerea permanentemente. In queste nuove condizioni essa non si rinchiusa in una galla, ma si teneva allo scoperto alla superficie inferiore delle foglie come la fillossera delle querce.

Il Franceschini (1891) ha ottenuto « che delle giovani fillosere radicolle obbligate a vivere fuori di terra, si adattassero ad occupare la pagina superiore di alcune foglie di una vite Vialla, coltivata nella soluzione nutritiva del Nobbe. Per effetto della loro presenza si ebbero sulle foglie speciali alterazioni in forma di bolle convesse, disposte a corona intorno ai punti occupati e offesi dal succhiatoio degli insetti, senza però che le fillosere assu-

messero il caratteristico aspetto delle fillosere gallicole. Dalle uova di quelle fillosere nacquero delle larve che in parte passarono sulle foglie più giovani della piantina e ivi si stabilirono sulla pagina superiore causando la formazione di vere galle. In queste galle le fillosere progredendo di età assunsero completamente la forma gallicola e andarono in seguito moltiplicandosi ».

Il Cornu (1877) è arrivato ad ottenere il passaggio di radichicole alla vita aerea in circostanze che egli così riferisce: — « Un piede di vite Monticola coltivato in una serra molto umida produsse nella primavera alcune radichette avventizie; giovani fillosere che provenivano dalle uova sviluppate sulle radici abbandonarono il suolo, montarono fino alle radichette e vi si stabilirono. Esse vi depositarono un certo numero di uova d'onde uscirono altri giovani. Alla metà di giugno ho riscontrato una galla che cominciava a svilupparsi su una foglia ancora molto piccola. Non è possibile attribuire questa galla all'uovo d'inverno. Si deve invece trattare di uno dei numerosi giovani, schiusi fuori del suolo e predisposti alla vita aerea, che si è diretto verso le foglie e vi si è fissato. Il Marion mi ha scritto che ha osservato questa migrazione molte volte ed è questa osservazione che m'incoraggia a pubblicare la mia ».

Noi siamo in grado di confermare ampiamente questa osservazione, esposta dal Cornu con una certa riserva.

Premettiamo di aver fatto parecchi tentativi vani d'estate e d'autunno per adattare le radichicole a vivere sulle foglie; senza risultati erano riusciti anche i nostri tentativi di far sviluppare sulle foglie le ibernanti, e già avevamo perduto ogni speranza di ottenere la trasformazione della legione ipogea in quella epigea, quando la fortuna volle favorirci presentandoci spontaneamente il fenomeno, che invano avevamo tentato di riprodurre artificialmente.

In una serra, dove non si erano sviluppate uova d'inverno e perciò mancavano totalmente le galle ordinarie, durante i mesi di aprile, maggio e giugno abbiamo potuto seguire lo sviluppo di non poche galle provenienti da fillosere radichicole. Alcune viti *Clinton* per favorevoli condizioni di calore, umidità ed ombra, formarono numerose radichette avventizie. Su queste passarono a stabilirsi e si moltiplicarono radichicole figlie o nipoti di quelle che avevano ibernato ⁽¹⁾, cagionandovi alterazioni simili a quelle delle radichette sotterranee. Alcune fillosere si fissarono e si moltiplicarono sul tralcio verde e sui picciuoli delle foglie determinando speciali infossamenti, ed altre infine passarono sulle foglie dando luogo alla formazione di galle imperfette, eccetto pochissime che erano regolari e chiuse. Il numero complessivo di queste galle era limitato; su ogni foglia se ne incontravano 1-2, al massimo 5-6.

Le neonate uscite da queste galle produssero del pari galle in parte normali e in parte no, scarse come le precedenti.

(1) La serra era restata aperta nei mesi di dicembre e gennaio.

Più tardi altre neonate, che dobbiamo giudicare figlie di queste ultime, hanno prodotto nuove galle simili. Oggi (16 giugno) il loro numero su alcune foglie di media grandezza è molto considerevole: se ne contano perfino 80 sopra una sola foglia. In questi ultimi giorni sono inoltre comparse foglioline con numerose galle giovanissime, che riferiamo ad una generazione successiva.

Così è che noi abbiamo potuto esaminare le spoglie delle neonate che formarono le prime galle, le figlie derivate da queste fillossere, e le presunte loro nipoti e pronipoti.

Si noti che il passaggio delle neonate dalle radici avventizie alle parte verdi della vite è sempre andato continuando e continua ancora, di modo che oggi riesce impossibile stabilire, sia pure approssimativamente, l'origine di una parte delle galle e soprattutto di quelle incomplete, che sono ancora abbondanti. Anche picciuoli e viticci continuano ad annidare fillossere. Le galle da qualche tempo si trovano anche su alcune *Rupestris Du Lot* coi rami intrecciati con quelli delle *Clinton* portanti galle: esse sono molto abbondanti, ma quasi tutte incomplete, o abortive. Anche sopra una vite europea a pochi centimetri di distanza da una *Clinton* con galle, queste hanno fatto la loro comparsa in gran numero, tutte abortive. È singolare che finora soltanto incomplete, o abortive e scarse di numero sono apparse sopra una *Riparia* × *Rupestris* 3309, appositamente collocata tra i tralci di una *Clinton*, che porta molte galle.

In complesso è possibile distinguere anche con un esame superficiale le viti con galle prodotte direttamente dalla fillossera radicecola da quelle con galle derivate dal prodotto dell'uovo d'inverno. Infatti nelle prime le galle non si trovano sulle foglie prossimali del tralcio, mentre si trovano appunto anche su tali foglie nelle seconde (se ne trova per lo meno una, la galla fondatrice).

I fatti qui esposti non sembra che si possano verificare in aperta campagna e, a nostro avviso, rientrano nelle anomalie di cui si registrano tanti esempli nella zoologia sperimentale.

Senonchè, in seguito alle ricerche precedentemente pubblicate da uno di noi (Foà) insieme col dott. Grandori (¹), lo studio particolareggiato di queste fillossere radicecole adattate alla vita aerea acquistava uno speciale interesse e perciò fu da uno di noi (Foà) intrapreso.

(¹) Il Grandori ha ampiamente confermato anche quest'anno le distinzioni tra i peli di gallicole e di radicecole riferite nella Nota preliminare, aggiungendo che i peli AA' (Cornu) e αα' nelle neoradicecole e nelle neogallicole con caratteri di radicecola terminano con un bottoncino, che non si riscontra nelle neogallicole con caratteri di gallicola. Egli ha notato anche un cosiddetto porocanale (rinario) alla parte distale del secondo articolo delle antenne: questo esiste però in tutte le varie forme delle fillossere della vite e trova riscontro anche nei Chermesidi. A questo riguardo facciamo rilevare la grande costanza nei caratteri dei peli delle antenne e delle zampe in tutti i Chermesidi, cioè non solo nei Fillosserini, ma anche nei Chermesini.

Ecco in breve i risultati.

Primo pensiero fu di esaminare le spoglie trovate nelle prime galle. Le spoglie erano al solito quattro ⁽¹⁾: di esse la prima aveva nettamente i caratteri di neoradicicola per le antenne e i peli delle zampe. Il rostro (stiletti) in questa prima spoglia, tenendo presenti i dati pubblicati nella Nota preliminare di Foà e Grandori, risulta come nella maggior parte delle neogallicole, con carattere di radicolare, cioè, lungo $170\ \mu$ circa, quindi più corto che nelle neoradicicole ⁽²⁾.

Questo carattere della prima spoglia permette di escludere in modo assoluto che le galle rispettive fossero derivate dal prodotto dell'uovo d'inverno. (Le madri trovate in queste galle non avevano tubercoli; li avevano invece le madri sviluppatesi sulle radici avventizie).

I neonati dalle fillosere delle galle in discorso non erano tutti eguali, alcuni avevano caratteri del tutto simili a quelli presentati dalla prima spoglia della loro madre, altri andavano acquistando caratteri di gallicola, cioè avevano l'antenna un po' più sottile, il castone più breve, i peli BB' del tarso un po' più lunghi e il rostro un po' più corto. In una di queste prime neonate con caratteri intermedi si vedevano distintamente i bottoncini terminali nei peli $\alpha\alpha'$ delle zampe proteraciche, che non erano appariscenti nei peli corrispondenti delle altre zampe. Anche i peli della tibia si avvicinavano a quelli delle gallicole.

Più tardi si trovarono su alcune poche giovani foglie delle stesse *Clinton* numerose neonate che giudichiamo, come si è già accennato, nipoti di quelle che avevano fondato le prime galle. Anch'esse avevano cominciato a produrre galle. Staccata una fogliolina ed esaminate tutte le 14 fillosere neonate che vi erano fissate, risultò che esse avevano i caratteri di gallicola molto più pronunciati, sia per le antenne che per il rostro e per i peli. Non erano però ancora gallicole tipiche; il rostro era di $150-155\ \mu$. In queste i peli $\alpha\alpha'$

⁽¹⁾ Confermasi anche per le radicole che le mute sono quattro (Foà).

⁽²⁾ A tutta prima potrebbe sembrare che sarebbe stato meglio servirsi di misure relative piuttosto che di assolute, ma nel nostro caso speciale della lunghezza del rostro abbiamo preferite queste ultime per le seguenti ragioni:

1° Mentre le dimensioni delle fillosere sono difficilissime a stabilirsi esattamente perchè variano molto a seconda dello stato di maggiore o minor contrazione, in cui l'anima si presenta, e del sistema adoperato per fare il preparato, gli stiletti, che sono rigidi, non subiscono queste variazioni.

2° In fillosere della stessa natura p. es. neoradicicole raccolte in uno stesso tempo o neogallicole con caratteri di gallicola, del pari di uno stesso tempo, il rostro varia entro piccoli limiti, ma indipendentemente dalle dimensioni degli individui.

3° Paragonando fillosere di natura differente p. es. neoradicicole raccolte in autunno e neogallicole autunnali con caratteri di gallicola, pur scegliendo animali di dimensioni eguali, si trovano misure del rostro diverse e, precisando, nel rapporto da uno di noi indicato nella Nota precedente, cioè quello delle seconde è circa $\frac{2}{3}$ di quello delle prime.

e AA' non presentavano il bottoncino terminale, solo una volta si vedeva nei peli AA' delle zampe protoraciche.

Evidentemente col succedersi delle generazioni i caratteri di gallicola vanno spiccando, e siamo ormai arrivati ad ottenere in serra fillossere gallicole non facilmente distinguibili da quelle di origine normale ⁽¹⁾. Singolare è il fatto verificato recentemente in alcune galle: che, mentre nella prima spoglia il rostro era lungo circa 170 μ , nella seconda era notevolmente più corto, e, cioè, di 140 μ .

Le attuali neogallicole, che iniziano nuove galle sulle foglioline, in complesso hanno i caratteri di gallicola, ma non spiccati al massimo grado. Però dalle galle escono anche neoradicicole tipiche.

Ciò che ci ha colpito molto, è stata la lunghezza del rostro della neonata fondatrice della prima galla, perchè, se non avevamo mai trovato una prima spoglia di madre gallicola col rostro così lungo, non avevamo neppure trovato neoradicicole col rostro così corto, e non sapevamo perciò donde potesse essere provenuta, a meno di supporre che si trattasse di neogallicole con caratteri di radicicola casualmente sopravvissute all'ibernamento, ciò che ci sembrava inverosimile.

Per tentare di togliere di mezzo qualunque dubbio, prendemmo in esame anche le neonate sulle radici avventizie; esse si presentavano in tutto simili alle spoglie di neonate trovate nelle prime galle ⁽²⁾.

Questo primo risultato ci condusse allo studio delle neoradicicole raccolte sulle radici vere delle viti (nostrali e americane di varie sorta), che stavano insieme nella serra; con nostra sorpresa le trovammo eguali a quelle delle radichette avventizie e alla prima spoglia delle prime galle. Queste neoradicicole però non erano certamente quelle che avevano passato l'inverno, ma sibbene le loro figlie o nipoti. Le neoradicicole raccolte in serra più tardi (ai primi di giugno: presumibilmente per lo meno pronipoti delle ibernanti) avevano in generale il rostro alquanto più lungo, ma però sempre più corto di 190 μ ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Nella prima settimana di giugno abbiamo visto alcune neonate fisse alla pagina inferiore di una foglia di *Clinton*; sulla stessa foglia vi era pure una fillossera alla pagina superiore dove aveva già fatto una muta. Quelle della pagina inferiore erano neoradicicole col rostro di 170 μ , o poco più. Anche la spoglia di quella della pagina superiore aveva caratteri di radicicola. Sul picciuolo non si trovavano fillossere. Sopra un'altra foglia di *Clinton* si vedevano press'a poco le stesse cose, però alla pagina inferiore alcune fillossere avevano già fatte due o più mute, e sul picciuolo della stessa foglia s'erano stabilite due fillossere, di cui una aveva già fatto le uova. Oggi queste fillossere delle foglie e del picciuolo sono scomparse, però trovansi due madri colle uova alla pagina inferiore di una *Rupestris Du Lot* e di una *Clinton*, vicine a una galla abbandonata: queste due madri hanno i noti tubercoli delle radicicole.

⁽²⁾ Si noti che più tardi (giugno) da uova sviluppatesi su una radice avventizia sono uscite neonate con caratteri intermedi.

⁽³⁾ Oggi (16 giugno) per la prima volta in quest'anno abbiamo trovato in serra una neoradicicola cogli stilletti lunghi 205 μ .

Noi ci siamo domandato come si potevano mettere d'accordo questi fatti con quanto uno di noi (Foà) aveva veduto in altri mesi e pubblicato nella precedente Nota preliminare insieme col dott. Grandori.

Come risulta dalla Nota, le ricerche fatte in autunno avevano dato per risultato che « nelle neonate radicecole il rostro oscilla da 190 a 215 μ ; le neoradicecole col rostro relativamente più corto, cioè di 190 μ sono state trovate su viti americane (*Riparia* \times *Rupestris* 3309) ». Il numero grandissimo degli individui da noi allora esaminati, il riscontrarsi dello stesso fatto a Fauglia ed in Sicilia escludeva qualsiasi possibilità di errore. Tuttavia oltre al rivedere i preparati (di cui pochi purtroppo risalgono alla seconda metà di luglio e nessuno ve ne è di maggio e giugno) si vollero esaminare parecchie centinaia di ibernanti in parte conservate in varie epoche negli inverni 1906 e 1907, in parte raccolte all'aperto, non essendo ancora incominciato il risveglio primaverile. Non se ne è trovata neppure una col rostro inferiore a 200 μ !

Due erano le spiegazioni possibili: che in serra si fosse verificato un fenomeno anomalo, o che le generazioni primaverili della fillossera della vite non fossero del tutto uguali a quelle autunnali.

Per decidere in favore dell'una o dell'altra, non c'era altro mezzo che aspettare pazientemente la schiusa, nelle vigne, delle prime uova deposte dalle madri derivate dalle ibernanti.

Qui a Fauglia le prime neonate dell'anno sono state da noi trovate il 12 maggio. Le neonate avevano tutte il rostro di lunghezza variabile tra 150 e 170 μ . Si noti che ne abbiamo esaminate molte centinaia raccogliendole nelle più differenti località, su viti tanto nostrali che americane. Soltanto nella prima metà di giugno se n'è rinvenuta qualcuna col rostro un po' più lungo; evidentemente siamo davanti alla seconda generazione delle radicecole di quest'annata.

Le oscillazioni nella lunghezza del rostro rimangono nei limiti or ora indicati (¹). Così risulta che il minimo di lunghezza del rostro delle neoradicecole è alquanto inferiore al massimo (163 μ) riscontrato dal Grandori nelle neonate dall'uovo d'inverno; si noti che questo massimo è alquanto superiore a quello riscontrato dal Grandori stesso nelle neogallicole con caratteri di gallicola della 2^a generazione (figlie della fondatrice derivata dall'uovo d'inverno). Egli ha ottenuto anche neogallicole con carattere di gallicola della 3^a generazione, le quali hanno il rostro ancora alquanto più corto di quelle della 2^a.

(¹) In complesso le neoradicecole primaverili sono alquanto più strette delle neonate ibernanti, forse in media sono anche più corte, ma certamente ve ne sono della stessa lunghezza. Qualunque sia la grandezza degli individui che si paragonano, anche se si scelgono di lunghezza eguale, si trova sempre nelle ibernanti il rostro eguale o superiore a 200 μ , nelle neonate primaverili eguale o inferiore a 170 μ .

Qui cade opportuno l'osservare che il risveglio primaverile non avviene contemporaneamente, non solo per tutte le viti di una località, ma neanche per tutte le parti di una stessa vite. In generale si risvegliano prima quelle filloscere che si trovano su nodosità ancora viventi, prodottesi l'anno precedente a stagione inoltrata e abbastanza numerose nelle viti coltivate in terreno abbondantemente concimato; si svegliano più tardi le filloscere che vivono sulle radici più o meno grosse. L'intervallo è tale che su una stessa vite si possono trovare contemporaneamente le ibernanti su radici grosse e le prime neonate sulle radichette nuove. Quando non vi fosse altro criterio, la lunghezza del rostro basterebbe a far distinguere le une dalle altre.

Forse a chi legge le cose così brevemente esposte potrà sorgere il sospetto che sia facile cadere in equivoci e che la distinzione che noi facciamo sia troppo sottile o dubbia; ma noi siamo certi di non ingannarci, quando vediamo sulle grosse radici le ibernanti ancora scure in mezzo ad altre filloscere che hanno fatto appena una o due mute e non troviamo nelle vicinanze neppure un uovo, mentre vediamo le neonate sviluppantisi chiare ed agili tra mucchi di uova sulle nodosità, ove vivono una o più madri.

S'intende che abbiamo anche fatto sviluppare le uova, isolate in capsule di Petri, cogli stessi risultati.

In seguito a questi fatti da noi verificati a Fauglia, abbiamo pregato il dott. Grandori, che in Sicilia si occupa principalmente della fillossera gallicola, di fare delle misure del rostro delle neoradicicole. Queste osservazioni furono ripetute anche insieme al prof. Grassi recatosi in Sicilia alla fine di maggio. In complesso i dati quivi ottenuti corrispondevano a quelli che nella stessa epoca si avevano sulle filloscere della serra. Bisogna tener presente che in Sicilia il risveglio primaverile è cominciato press'a poco come nella serra (principio di marzo) e quindi in maggio eravamo già alla terza o quarta generazione.

Riservandoci di continuare le osservazioni, ci sembra fin d'ora evidente che si passa per gradi dalle condizioni primaverili a quelle estive e autunnali.

Finora ci risulterebbe che tra le neoradicicole della prima generazione primaverile e quelle delle generazioni autunnali esistono anche piccole differenze nell'ultimo articolo dell'antenna, che nelle ibernanti sembra alquanto più corto e più tozzo. In rapporto con questa osservazione sta la circostanza che l'anno scorso in autunno trovavamo l'ultimo articolo dell'antenna delle madri radichicole alquanto più lungo di quello, che riscontrasi ora nelle madri provenienti dalle ibernanti (Questa lunghezza è aumentata nelle madri esaminate più tardi, figlie di quelle derivate dalle ibernanti).

Riservandoci anche su questo punto di venire a una conclusione definitiva dopo ulteriori ricerche, fin d'ora noi ci domandiamo se la differenza della lunghezza del rostro non debba mettersi in rapporto con variazioni

nelle condizioni delle radichette a seconda delle stagioni; certamente però questi rapporti non sono così semplici come ci era sembrato a tutta prima.

In ogni caso induciamo dai fatti esposti la conseguenza che anche nella fillossera vi è un accenno a quella distinzione in *Hiemales* ed *Aestivales* che si verifica nei *Chermidi*.

Zoologia. — *Ulteriori ricerche sulle fillossere gallicole della vite.* Nota preliminare del Socio B. GRASSI e del dott. R. GRANDORI.

Circostanze speciali, che qui è inutile di riferire, ci hanno obbligato a continuare soltanto in Sicilia i nostri studi sulle generazioni gallicole, discendenti dall'uovo d'inverno. Questi studi furono compiuti in gran parte nel R.^o Vivajo di viti americane in Palermo, il cui direttore prof. Paulsen ha continuato a dare ospitalità ad uno di noi (dott. Grandori) facilitando con ogni mezzo il lavoro. Alcuni esperimenti furono fatti dall'altro di noi (Grassi), gentilmente ospitato nel Laboratorio di Zoologia della R. Università di Messina diretto dal prof. Mazzarelli, nel R. Vigneto sperimentale di Spadafora diretto dal prof. Ruggeri, e nei dintorni di Milazzo presso l'amico Basile.

Queste nostre ricerche si dividono in due parti. La prima riguarda soltanto il modo di comportarsi sui varî vitigni delle generazioni gallicole primaverili, allo scopo di fissarne con la massima esattezza i caratteri morfologici assai incompletamente conosciuti fino ad ora. La seconda parte comprende esperimenti di laboratorio e osservazioni in aperta campagna sul destino dell'uovo d'inverno sulla vite europea, per rivedere e controllare i risultati già ottenuti e pubblicati da uno di noi (prof. Grassi) in collaborazione con l'assistente dott. Foà.

I.

Le ricerche contenute in questa prima parte sono state fatte dal dott. Grandori che ne riassume qui preliminarmente i risultati, riservandosi di riferirle estesamente nel lavoro completo e di illustrarle coi disegni già eseguiti e che qui omettiamo.

CARATTERI DELLE NEOGALLICOLE DELLA PRIMA GENERAZIONE. — Studiando molte e molte centinaia di neonate uscite dall'uovo d'inverno nella prima quindicina di aprile, fu facile stabilirne i caratteri generali e costanti.

a) *Antenna.* — Il terzo articolo di questa, invece di quattro soli peli apicali come il Balbiani ha figurato, ne porta costantemente cinque come nelle generazioni radicecole. Le lunghezze relative e i punti d'inserzione di questi cinque peli non variano mai. Presenta inoltre i due peli laterali al disotto del castone olfattivo, e questi due peli non sono uguali come il Balbiani li

descriesse, ma quello più vicino al castone (rinario) è lungo un po' più del doppio di quello più lontano. Per il loro punto d'inserzione deve notarsi che il primo è sempre inserito alla seconda piega al disotto del castone, salvo qualche eccezione estremamente rara in cui trovasi inserito alla terza; il secondo è sempre inserito due o tre pieghe al disotto del primo. Il castone non è così piccolo e regolare, nè il terzo articolo così breve e tozzo come il Balbiani ha figurato.

Il secondo articolo dell'antenna presenta due peli inseriti press'a poco allo stesso livello; ma a differenza di quanto ha rappresentato il Balbiani, uno di essi è lungo circa quattro volte l'altro. Verso la parte distale del secondo articolo esiste inoltre un nuovo organo di senso (così detto porocanale, o rinario) che nelle neonate è costantemente in rapporto con una piega irregolare della cuticola. Grandori, trovandolo, suppose che potesse essere specifico delle gallicole, ma lo riscontrò poi in tutti gli stadi e forme di fillosera della vite: gallicole, radicecole, ninfe, alate e sessuati.

Il primo articolo presenta un sol pelo, molto più breve di quanto il Balbiani ha figurato.

b) *Zampe*. — Confermando ampiamente quanto fu pubblicato in questi *Rendiconti* recentemente da uno di noi (Grandori), risultò dalle ricerche di quest'anno che i due peli BB' del tarso (¹) sono lunghi quanto l'intero tarso e sempre terminanti con un bottoncino triangolare avente i tre angoli smussati, come quello figurato da Cornu per le radicecole. Possiamo ora aggiungere che i peli AA' e $\alpha\alpha'$ — un po' più brevi dei peli BB' — terminano a punta aguzza in tutte le neogallicole aventi caratteri di gallicola, a differenza delle neogallicole aventi caratteri di radicecola e delle neoradicecole, nelle quali terminano costantemente con un bottoncino, che però differisce da quello dei peli BB' per essere di forma ovale e notevolmente più piccolo. Queste due sorta di bottoncini aveva già distinto esattamente il Cornu nei peli del tarso delle radicecole, delle ninfe e delle alate. Le tre paia di peli della estremità distale della tibia sono di tre diverse lunghezze, precisamente come fu detto nella Nota preliminare accennata.

c) *Rostro*. — La lunghezza del fascio delle setole oscilla da un minimo di $122\ \mu$ ad un massimo di $163\ \mu$; questo massimo e questo minimo sono però un'eccezione rarissima, la misura più frequente essendo di 135 - $150\ \mu$ circa.

CARATTERI DELLE NEOGALLICOLE DELLA SECONDA GENERAZIONE. — Studiando un numero grandissimo di neonate figlie delle madri uscite dall'uovo d'inverno, risultò che i caratteri ora riferiti per la prima generazione si conservano quasi del tutto immutati nella loro prole. Le piccole modificazioni che si presentano, consistono per l'antenna in un generale piccolo allungamento

(¹) Adottiamo la nomenclatura di Cornu.

di tutti i dieci peli, riscontrabile in tutti gl'individui, e nella variabilità — riscontrabile peraltro in un numero limitatissimo di esemplari — del punto d'inserzione dei due peli laterali del terzo articolo: il più vicino alla fossetta olfattiva può trovarsi inserito sulla seconda, terza o quarta piega sotto la medesima, e il più lontano può essere inserito da una ad oltre tre pieghe al disotto del primo. Nessuna modificazione si presenta nei caratteri del tarso e della tibia. Per la lunghezza del fascio delle setole del rostro, oltre a verificarsi un sensibile accorciamento in confronto alla generazione precedente (poichè tale lunghezza si riduce a soli $135\ \mu$, mentre nella generazione precedente oscilla ordinariamente da 135 a $150\ \mu$ e talvolta li supera), si verifica anche una grandissima costanza di tale lunghezza, che non è più oscillante come nella prima generazione, bensì fissa a $135\ \mu$ circa.

Per tutto il resto la neonata della seconda generazione è identica a quella della prima.

Tutte le neogallicole della seconda generazione si presentano coi caratteri qui descritti per molto tempo: prima però che la generazione si esaurisca, le ultime neogallicole con caratteri di gallicola presentano il rostro gradatamente più corto, giungendo fino ad un minimo di $122\ \mu$ circa. Da ultimo compaiono anche neogallicole con carattere di radicicole, col rostro lungo $142\ \mu$ e forme intermedie per i peli e le antenne: di queste forme si parlerà in modo speciale in una prossima Nota. Qui ci limitiamo ad osservare che il loro numero è certamente molto scarso (una ventina per ogni galla?).

CARATTERI DELLE NEOGALLICOLE DELLA TERZA GENERAZIONE. — Studiando infine le neonate nipoti della larva uscita dall'uovo d'inverno, risultarono in complesso — per l'antenna — le stesse piccole modificazioni accennate per la generazione precedente, però un po' più accentuate. L'inserzione del grosso pelo laterale sotto il castone può trovarsi — per la prima volta in questa generazione — inserito alla prima piega sotto di esso, verificandosi del resto la variabilità del punto d'inserzione nei limiti indicati per la generazione precedente per entrambi i peli laterali del terzo articolo, nonchè l'allungamento di tutti i 10 peli dell'antenna rispetto a quelli della neonata dall'uovo d'inverno. Si riscontrano inoltre delle variazioni più importanti, consistenti nella presenza di peli soprannumerari laterali nel terzo articolo. Ma non si riscontra in nessun esemplare lo spostamento dei due peli laterali sotto il castone, che sarebbero inseriti, secondo il Balbiani, quasi allo stesso livello nelle nepoti delle fondatrici. Dobbiamo anzi aggiungere che tale disposizione non si riscontra neppure nelle neogallicole con caratteri di radicicole, nè in alcun'altra forma o stadio di fillossera della vite. I caratteri delle zampe si conservano identici a quelli delle precedenti generazioni. Invece il carattere del rostro ha subito una nuova variazione, consistente in un accorciamento che lo riduce alla lunghezza di $122\ \mu$ circa, con la stessa grandissima co-

stanza presentatasi già per quello della generazione precedente. Evidentemente il rostro nelle prime generazioni gallicole va gradualmente accorciandosi.

Non tutte le neogallicole della terza generazione hanno i caratteri qui descritti. Ad un certo momento, verso la fine di essa, compaiono alcune forme neogallicole con caratteri di gallicola che presentano il rostro gradualmente più lungo, giungendo ad un massimo di $135\ \mu$ circa. Compaiono in fine, come nella seconda generazione, le forme neogallicole con caratteri di radicolica col rostro di $142\ \mu$ e le forme intermedie. Sono anche in questo caso, come in quello precedente, le ultime uova che danno origine alle forme in discorso. La loro percentuale in confronto alle neogallicole con caratteri di gallicola è molto piccola, benchè debba ritenersi superiore a quella della seconda generazione; anche su di esse, come pure su speciali variazioni riferibili alle qualità dei vitigni, si tornerà in una prossima Nota.

Il Balbiani aveva già osservato che il fascio delle setole del rostro con la guaina che le ravvolge, sono infossati in una doccia o scanalatura longitudinale, in maniera da non fare sporgenza al disotto del torace e dell'addome nella neonata dall'uovo d'inverno. Questo infossamento noi lo constatammo anche nelle neogallicole figlie e nipoti della fondatrice, con carattere di gallicole.

Come carattere generale delle neogallicole con carattere di gallicola abbiamo inoltre in esse riscontrato una certa gracilità delle zampe in confronto alle neogallicole con carattere di radicolica e alle neoradicole in cui le zampe sono più robuste; nonchè una evidente esilità delle antenne delle prime in confronto colle seconde.

Il fatto più importante che da questi studi risulta si è che nella prima generazione nessuna forma si allontana dal tipo di neogallicola coi caratteri di gallicola, mentre invece nella seconda e nella terza le ultime uova danno luogo a neogallicole con caratteri intermedii e di radicolica.

Devesi anche tenere presente il fatto che le osservazioni sui caratteri delle neogallicole delle tre prime generazioni furono metodicamente estese a cinque diversi vitigni americani ed ibridi: *Aramon* \times *Rupestris* Ganzin N. 1, *Rupestris du Lot*, *Rupestris metallica*, *Riparia gloire* e *Riparia grand glabre*, nonchè ad alcuni ibridi produttori diretti: *Seibel* N. 1 e *Castel* N. 17375. Purtroppo però le osservazioni sulle neogallicole con caratteri di radicolica nella seconda generazione sono rimaste molto limitate.

La comparsa di queste forme alla terza generazione fu constatata anche in altre sorta di viti (*Riparia* \times *Rupestris* 2a, *Riparia Martineau*, produttori diretti: *Castel* 19932, 7539) e var. *Inzolia* della vite europea.

Note biologiche. — Alcuni interessanti fatti risultarono dallo studio dei costumi delle neogallicole delle varie generazioni. Specialmente in quelle della prima generazione, l'istinto di migrazione è talmente potente che esse, dopo aver per molti giorni peregrinato sulla pianta alla ricerca delle giovani gemme,

molto raramente — fors'anche quasi mai — rimangono fisse nel punto della fogliolina dove hanno cominciato a nutrirsi iniziando una galla. Ordinariamente emigrano ben presto e vanno a iniziarne una seconda nella stessa, o in un'altra fogliolina, dove si fissano definitivamente. Altre volte esse rimangono nella prima galla iniziata fino a compirvi la prima muta, e successivamente emigrano andando a fissarsi in altro punto. È comunissimo trovare in tutto il mese di aprile galle iniziate e poi abbandonate, contenenti soltanto la spoglia della neonata; ed è del pari frequente riscontrare galle contenenti una sola madre e solamente tre spoglie. Probabilmente si deve a questo fatto comunissimo, dell'emigrazione dopo la prima muta, l'errore di aver ritenuto che la neonata diventasse madre gallicola dopo soltanto tre mute; ma se ben si osservano le tre spoglie, si vede subito che tra esse manca la prima: quella della neonata, riconoscibile con ogni evidenza dai lunghissimi peli del tarso ecc.

Finalmente può anche verificarsi il caso di trovare in natura galle abbandonate e contenenti soltanto la seconda spoglia: il che dimostra che la giovane larva può abbandonare la galla oltrechè prima e dopo la prima muta, anche dopo la seconda muta. Questo fatto — peraltro assai raro — fu confermato sperimentalmente in Laboratorio. Non è inverosimile che una stessa larva possa compiere, prima di stabilirsi definitivamente, parecchie di queste migrazioni.

Allorchè una neonata ha iniziato una piccola galla, spesso sopravviene dentro la medesima una seconda neonata che quivi si stabilisce, e seguono a svilupparsi entrambe. In seguito — poichè la galla si forma allora più grossa — possono sopravvenire ancora altre neonate che vi si stabiliscono e si sviluppano; ed è così che si trovano in qualunque epoca galle contenenti parecchie gallicole di varie età. Un fatto analogo è quello, constatato finora con sicurezza soltanto su alcune viti europee (*Inzolia*) e sul *Rupestris du Lot*, consistente nel rimanere le neonate dentro la stessa galla della genitrice sviluppandovisi normalmente: otto gallicole di varia età furono osservate in tali condizioni entro una grossa galla di fondatrice, con piena certezza che esse provenivano da quella stessa galla, unica nella pianta; potevano tutt'al più esserne uscite e successivamente rientrate.

Si noti inoltre che si trovano spesso galle imperfette, contenenti gallicole in ogni stadio e anche uova. Sembra abbastanza comune il fatto dell'adattarsi delle gallicole, tutte le volte che ne incontrano l'opportunità, a vivere in una galla altrui, abitata o abbandonata, ma che offre in ogni modo un rifugio già pronto.

Per quel che riguarda la possibilità o meno di nutrirsi e di svilupparsi della neonata dall'uovo d'inverno sui varî vitigni, classica è ormai la vite europea per le difficoltà di natura ignota, che questa larva vi incontra. Ma esistono inoltre particolari condizioni del pari sconosciute per le quali, anche

su certi vitigni americani, le neonate dall'uovo d'inverno non possono svilupparsi. Così ad esempio il *Rupestris du Lot* in un vasto appezzamento del Vivaio di Palermo non produsse che due sole galle di fondatrice, malgrado l'enorme numero di uova d'inverno esistenti sui vecchi ceppi, mentre altri appezzamenti poco discosti, le cui differenze di condizioni da quelle del primo sono assolutamente inapprezzabili, furono fortemente infetti. Lo *Chasselas* \times *Berlandieri* 41 B non porta affatto galle a Palermo, neppure in estate avanzata ed in mezzo ai più svariati vitigni terribilmente attaccati. Sopra una sola pianta di *Berlandieri* \times *Riparia* 420 A si sviluppò quest'anno a Palermo una sola galla di fondatrice, in un appezzamento dove l'anno scorso si erano sviluppate decine di migliaia di alate. Si noti che anche sui due or citati ibridi di *Berlandieri* le uova d'inverno erano numerose. Si vede poi che esistono varie gradazioni delle condizioni accennate, poichè un appezzamento di *Rupestris du Lot* del Vigneto Sperimentale di Palermo presentò soltanto 25 galle di fondatrici, due delle quali morirono prima di deporre le uova. Sia sul *Rupestris du Lot*, sia su alcuni ibridi di *Berlandieri*, sia su alcuni ibridi produttori diretti abbiamo accertato che le uova d'inverno schiudono normalmente: ma la larva, dopo praticata sulle tenere foglioline una serie circolare di punture che tosto anneriscono, vi muore sopra, senza che si produca nella foglia alcuna iperplasia (¹). Il fatto fu confermato sperimentalmente anche per la seconda generazione, su una barbatella di *Rupestris du Lot* in Laboratorio; su di essa furono portate centinaia di uova deposte da fondatrici: si produssero centinaia di macchioline, ma tutte le neonate morirono.

Che la neonata pratici una serie circolare di punture anzichè una puntura unica, è un fatto nettamente constatabile anche ad occhio nudo su questi vitigni, ove l'iperplasia non si forma e la larva muore. È verosimile che su tutti i vitigni le punture sieno praticate in tal modo, conformemente a quanto sostengono gli autori francesi. Sul *Rupestris du Lot* le punture in serie circolare annerendo circoscrivono un'areola che resta verde e sana per alcuni giorni; successivamente annerisce anch'essa, trasformandosi il tutto in una macchiolina nera, che nella foglia divenuta adulta non oltrepassa il diametro di un millimetro e mezzo circa. Tali macchioline si trovano pure su viti europee.

Un fatto che merita di essere segnalato si è che le neogallicole, almeno quelle delle prime tre generazioni, non possono produrre galle se non nelle giovanissime foglioline ancora ripiegate e aderenti all'apice vegetativo. Da questo semplice fatto generale si possono trarre i criterî per distinguere con sicurezza le galle delle tre prime generazioni, anche quando tutte sono già presenti su una stessa pianta, come diremo estesamente nel lavoro completo.

(¹) Osservazioni simili sono state fatte l'anno scorso a Fauglia (Grassi e Foà).

Seguendo giorno per giorno, su un' *Aramon* \times *Rupestris* *Gauzin* N. 1 una neonata dall'uovo d'inverno che erasi stabilita in una galla rimasta imperfetta perchè iniziata in corrispondenza a una grossa nervatura, si potè osservare che le quattro mute si compiono a distanza di 3 giorni l'una dall'altra; ma il periodo che va dalla schiusa dell'uovo alla prima muta, come dimostrano anche le migrazioni sopra accennate, può durare parecchi giorni. Deponendo al piede di alcune viti americane indenni gemme contenenti neonate dall'uovo d'inverno, si produssero galle dopo 8 giorni, e si ebbe la prima muta dopo 10 giorni: non molto dissimile dev'essere l'andamento del fenomeno in natura. La gallicola può incominciare a deporre le uova il giorno successivo a quello in cui ha fatto la quarta muta, e può vivere circa 30 giorni continuando a deporre le uova. La durata massima della sua vita si può perciò ritenere all'incirca di 50 giorni, di cui 10 per stabilirsi definitivamente, 10 per giungere a deporre le uova, e il resto allo stadio di madre ovificatrice.

Le prime uova d'inverno debbono essersi schiuse quest'anno a Palermo verso il 20 di marzo; quest'epoca varia però coll'andamento della stagione. Il periodo della schiusa durò un mese circa: dal 28 marzo, in cui esistevano sulle gemme le prime neonate, al 26 aprile, in cui si trovarono le ultime. Alcune ritardatarie però possono svilupparsi ancora qualche giorno più tardi, dalle uova d'inverno deposte sulla parte bassa del ceppo, che perciò vengono a trovarsi seppellite durante la vangatura del terreno.

Le uova deposte dalla fondatrice sono bianchissime, e tali restano per quattro o cinque giorni; successivamente diventano giallo-rossicce, e schiudono otto giorni dopo la deposizione. Le uova deposte dalle figlie delle fondatrici sono di color bianco sporco, richiedono per schiudere un periodo un po' più breve, che non sappiamo ancora con precisione. Il tempo massimo della prima generazione ⁽¹⁾ (prole dell'uovo d'inverno) è di poco oltre due mesi; il tempo minimo ⁽²⁾ è approssimativamente di 28 giorni, di cui una diecina perchè la neonata si stabilisca definitivamente e compia la prima muta, 10 perchè si sviluppi e incominci a ovificare, e 8 perchè schiudano le prime uova da essa deposte.

II.

Valendoci dell'abbondantissimo materiale raccolto nel Vivaio di Palermo, abbiamo ripetuto gli esperimenti fatti già nello scorso anno nel R. Osservatorio di Fauglia da uno di noi (prof. Grassi) in collaborazione con l'assi-

(¹) Intendendo per *tempo massimo di una generazione* il periodo che va dal momento in cui nascono i primi individui che ad essa appartengono al momento in cui muoiono gli ultimi.

(²) Intendendo per *tempo minimo* il periodo dalla nascita dei primi individui di una generazione alla nascita dei primi figli di questi.

stente dott. Foà, e già pubblicati. Nel mese di febbraio abbiamo portato ceppi di due anni di *Rupestris du Lot*, su cui avevamo constatato numerosissime uova d'inverno, a contatto con 27 giovani viti europee in vaso, tutte indenni. Di queste, 19 erano barbatelle di due anni con sistema radicale ben sviluppato, le altre otto un po' meno. Oltre alle uova d'inverno del ceppo, furono deposte al piede del fusticino, addossate ad esso, gran numero di piccole gemme dei più svariati vitigni americani raccolte nel Vivaio di Palermo; nel periodo dal 1° al 26 aprile tale deposizione fu rinnovata sei volte, a intervalli di circa 5 giorni. Poichè nell'epoca suddetta ciascuna gemma di vite americana del Vivaio, composta di 3-4 foglioline utilizzabili dalla neonata uscita dall'uovo d'inverno, portava non meno di 50 e talvolta un centinaio di neonate, è evidente che mediante questo sistema abbiamo portato a contatto di ciascuna piantina parecchie migliaia di neonate, oltre quelle che uscirono dalle uova d'inverno del ceppo. Alla fine di maggio abbiamo esaminato scrupolosamente tutto il sistema radicale di dette piante, il quale possedeva un numero enorme di capillari giovanissime, e neppure la minima traccia di infezione radicale abbiamo potuto constatare. Ad un mese di distanza dall'ultima importazione di neonate sulle piante, è chiaro che se anche alcune pochissime neonate avessero potuto fissarsi, svilupparsi e proliferare sulle radici, avremmo dovuto trovare almeno su una delle 27 piante una infezione così fiera da non poter passare inosservata neppure ad un profano.

Cosicchè, per quanto riguarda l'adattabilità della neonata dall'uovo d'inverno alla vita sotterranea, ci risulta che tutte le migliaia e migliaia di neonate portate da noi nelle migliori condizioni per migrare sulle radici, andarono interamente perdute. Confermiamo perciò pienamente i risultati pubblicati l'anno passato.

Quattro *Riparia* \times *Rupestris* 3309, destinate a dimostrare che le uova di inverno da noi usate per l'esperimento sulle viti europee erano vitali, presentarono infatti galle di fondatrice (prime galle). Esaminate dopo che le madri in esse contenute erano morte e tutte le uova si erano schiuse, e prima che dalle galle successive (secondo galle) cominciassero a schiudersi neogallicole con caratteri intermedi o di radicecole, si mostrarono leggermente infette anche alle radici: evidentemente l'infezione proveniva dalle neogallicole con caratteri di radicecola della seconda generazione, cioè uscite dalle ultime uova delle fondatrici.

Un altro esperimento fu fatto seppellendo sulle radici indenni di viti europee e di viti americane (*Riparia* \times *Rupestris* 3309) galle di fondatrice ancora relativamente giovani, ma piene di uova, dalle quali, a giudicare per analogia in conformità a quanto sopra si è esposto, dovevano svilupparsi soltanto neogallicole con carattere di gallicola. Nessuna infezione si sviluppò infatti sulle radici; invece nelle viti americane, le neonate risalirono a produrre galle regolari.

Circa l'adattabilità della neonata dall'uovo d'inverno alle foglie di viti europee, notiamo che su due sole viti delle 27 sottoposte al primo esperimento si formarono galle: due su una vite, sull'altra una sola. Di queste tre fondatrici, una sola arrivò a deporre poche uova e andò casualmente perduta, le altre morirono prima. Al contrario, su tutte le quattro viti americane indenni sottoposte come controllo allo stesso esperimento sopra descritto, si produssero galle regolari, che diedero luogo ad alcune centinaia di seconde galle e successivamente a terze galle piuttosto numerose.

Facendo eseguire da due abili ricercatori un attento esame di migliaia di viti europee nelle campagne prossime al R. Vivaio, furono trovate in aprile e maggio 21 galle di fondatrici sopra 13 viti europee franche di piede, e 12 su 7 viti europee a portainnesto americano (¹). Delle prime 21 fondatrici, solamente 4 arrivarono a deporre le uova: le altre morirono prima; delle 12 fondatrici su viti innestate, 5 arrivarono a deporre le uova, 7 morirono prima. Da tutte queste nove madri sopravvissute si è avuta la seconda generazione con produzione di poche galle, gran parte delle quali, imperfette, mostrarono la gallicola morta prima di ovificare. Da alcune di queste seconde galle, come si è già sopra accennato, si sviluppò anche un certo numero di neogallicole con caratteri di radicolare.

Facciamo seguire a queste ricerche fatte a Palermo quelle fatte in provincia di Messina (Prof. Grassi).

L'esperimento per vedere se il prodotto dell'uovo d'inverno potesse passare direttamente alle radici, fu ripetuto su quindici viti europee nell'Istituto Zoologico di Messina e diede risultato negativo: tre di queste viti presentarono alcune galle di fondatrici che dovettero esaurirsi prima di produrre neoradicole.

Al 23 aprile, nel Vigneto sperimentale di Spadafora, si trovarono 19 viti franche di piede (9 Grillo, 4 Nocera, 4 Catarratto, 2 Uva di Troja), portanti galle di fondatrici in numero relativamente piccolo (circa un centinaio in tutto): altre 6 si scoprirono alcuni giorni dopo. L'infezione si spense su 8 di queste viti: sulle altre si produssero galle della seconda generazione, ma relativamente molto scarse di numero.

Ad Archi, presso Milazzo, nel podere del sig. Basile, si fecero seppellire molti tralci e ceppi carichi di uova d'inverno. Si svilupparono molti polloni bianchi che soltanto alla metà di maggio arrivarono a spuntare fuori della terra. Non vi si è potuto rinvenire alcuna fillossera: evidentemente il prodotto dell'uovo d'inverno, non trovando parti verdi, andò perduto.

Si noti che su alcuni ceppi di controllo soltanto parzialmente approfondati nel terreno, le galle apparvero numerose sui germogli verdi, che si svilupparono precocemente. Questa esperienza tende a dimostrare che le talee

(¹) Di queste 12 galle su viti europee innestate, nove si rinvennero perlustrando diligentemente circa 3000 innesti del Vigneto sperimentale!

bimembri quali si usano di solito, non riescono a propagare la fillossera, anche se il soggetto per eccezione porti uova di inverno.

A questo proposito notiamo che nel R. Vivaio di Palermo fu constatato (Grandori) lo sviluppo di una neonata dall'uovo d'inverno su una barbatella di un'anno (*Aramon* \times *Rupestris Gauzin N. 1*); essa produsse una galla regolare e in seguito le generazioni successive. Un fatto simile era stato constatato a Messina dal Prof. Ruggeri nel 1907.

* * *

Accenniamo ad alcune speciali differenze dello sviluppo delle galle e delle gallicole su viti europee in confronto a quelle su viti americane, differenze messe in luce da uno di noi (Grandori) che si riserva di illustrarle nel lavoro esteso, mettendole a riscontro con quanto hanno accennato altri autori.

La foglia di vite europea non reagisce mai alla puntura della fillossera con una attiva proliferazione di tessuti, in maniera che il fondo della galla si approfonda molto di meno che nella vite americana, onde è sempre minore la sporgenza sulla pagina inferiore della foglia. Inoltre l'apertura della galla non si chiude mai così perfettamente come nella vite americana: l'arresto completo di sviluppo che in quest'ultima si verifica nei tessuti in corrispondenza alla serie di punture, non è completo sulla vite europea, onde l'orlo circolare dell'apertura — durante l'accrescimento della foglia — continua anch'esso ad allargarsi un poco. Manca infine quasi totalmente la produzione di peli sull'orlo dell'apertura, così numerosi invece ed intrecciati sulle galle di vite americana. Da queste tre differenze consegue che la galla di vite europea è quasi sempre aperta, con un orlo largo talora quanto la intera cavità, la quale è perfettamente visibile dal di fuori. Eccezionalmente la galla può chiudersi più o meno perfettamente, quando essa si forma sull'orlo del lembo della foglia, alla base dei dentelli marginali di essa, poichè in tal caso la chiusura è determinata dal ripiegarsi del dentello marginale sull'apertura.

Il numero delle uova che una madre fondatrice arriva a deporre sulla vite europea è senza paragone minore di quello che depone sulla vite americana; in un caso si produssero appena quattordici galle di seconda generazione, e solo da una galla marginale di fondatrice si possono produrre tutt'al più una quarantina di figlie. È lecito perciò dubitare se sulle viti europee le fondatrici arrivino a deporre quelle ultime uova che produrranno le neogallicole con caratteri di radicecole alla seconda generazione. Inoltre lo sviluppo è notevolmente più lento che nella vite americana, talchè mentre su una *Riparia gloire* alla fine di maggio possono già comparire le prime neonate della quarta generazione, invece sulla vite europea non è comparsa ancora la terza, e ciò si è verificato tanto a Palermo quanto a Messina.

Tutti questi fatti danno una chiara idea delle enormi difficoltà che la serie gallicola trova per svilupparsi sulle viti europee anche in quei casi eccezionalissimi in cui essa non si spegne fin dal principio.

* * *

Riassumendo, dal complesso dei fatti qui riferiti, risulta dimostrato un'altra volta che l'uovo d'inverno viene depositato soltanto in casi molto eccezionali sulle viti europee non innestate, meno eccezionalmente sulle viti europee innestate sulle viti americane. La larva, che ne esce, specialmente sulle viti europee non innestate, soltanto eccezionalmente arriva a produr galle. L'aver riscontrato la produzione di neogallicole con caratteri di radicolle dalle seconde galle di viti europee, implica necessariamente che in casi molto eccezionali l'uovo d'inverno possa arrivare indirettamente a infettare le radici delle viti europee; così possiamo dire che si danno quelle rarissime eccezioni alla regola, delle quali non si era esclusa la possibilità nella prima Nota preliminare (Grassi-Foà).

Si tratta però di casi molto straordinari, che si possono considerare di pochissima o nessuna importanza pratica.

Le prime galle messe ai piedi delle viti possono infettarle alle radici, se contengono uova che danno origine a radicolle, come accade appunto quando la produzione di neogallicole sta per esaurirsi, ossia di regola verso la fine di maggio. Con ciò si spiegano i risultati apparentemente contraddittori tra le sperienze del Boiteau e le nostre da una parte e quelle del Lichtenstein dall'altra.

III.

I fatti esposti nella seconda Nota preliminare di Grassi e Foà, riguardanti la possibilità di trasformare le radicolle in gallicole, ci indussero a tentare di fare sviluppare forzatamente le neogallicole con carattere di gallicola sulle radici scoperciate delle viti. Dopo molti vani tentativi si è verificato (Grandori) che due neogallicole, non si sa se aventi caratteri intermedi o tipicamente gallicoli, si fissarono e andarono avanti a svilupparsi, facendovi la prima muta. Se arriveranno a maturare lo vedremo in seguito. Questa osservazione ne richiama un'altra fatta dalla dott.^a Foà, la quale ha constatato che le neonate di madri sviluppatesi sulle radici scoperte, hanno caratteri quasi intermedi, cioè non perfettamente radicolli.

Riunendo ora assieme tutte le osservazioni e le esperienze di quest'anno e dell'anno scorso, fatte da noi due (Grassi e Grandori) e dalla dott.^a Foà, risulta che il ciclo di vita ordinario della fillossera può venire artificialmente mutato, obbligando la legione ipogea alla vita epigea e molto verosimilmente anche viceversa. Queste anomalie meritavano di essere messe in luce dal punto di vista scientifico. Dal punto di vista pratico sono semplici curiosità, e ciò devono tener ben fisso in mente i viticoltori per non essere indotti a conclusioni che possano riuscire dannose.

Fotografia del cielo. — *Saggio di riproduzione delle negative per la Carta fotografica celeste internazionale.* Nota del Socio A. RICCÒ.

Come è noto, l'impresa internazionale per fotografare tutto il cielo stellato, si è proposta due scopi: 1° fare una Carta od Atlante fotografico di tutto il cielo fino alle stelle di 14^a grandezza; 2° fare un Catalogo delle posizioni e grandezze di tutte le stelle fino all'11^a grandezza.

Per la seconda parte del programma tutto è determinato, e si può dire che in quasi tutti gli Osservatorii partecipanti le relative fotografie sono fatte e le misure e riduzioni sono in corso di esecuzione, talchè è cominciata anche la pubblicazione del catalogo.

Ma quanto alla Carta fotografica del cielo, quantunque costituisse lo scopo primitivo dell'intesa internazionale, tuttavia in causa delle difficoltà e delle divergenze di opinioni che si manifestarono fin da principio, l'esecuzione si fa in modo diverso in alcune stazioni, in altre non è stata proseguita.

Le difficoltà in parte sono nate dalla necessità di identificare bene le stelle, evitando i possibili equivoci, dipendenti dallo scambiare le loro immagini con punti spurii.

Fu proposto di fare due serie di fotografie comprendenti ciascuna tutto il cielo: l'una, avente i centri alle declinazioni pari, con una sola posa di un'ora o 40 minuti; l'altra, avente i centri alle declinazioni dispari, con tre pose di mezz'ora ciascuna, in modo che le stelle venissero rappresentate da tre punti nei vertici di un piccolo triangolo equilatero, e quindi sarebbero state facilmente riconoscibili. Ciò importava il raddoppiamento del numero delle fotografie da fare, e la serie a tre pose era più difficile dell'altra e più gravosa a farsi, e così cresceva grandemente la mole ed il costo del lavoro già rilevantissimo: trattandosi di più che 500 fotografie per una sola serie e di più che 1000 fotografie per le due serie di ciascuna delle 18 stazioni partecipanti. Pertanto la proposta non fu accolta da tutti.

Ma inoltre affinchè la conservazione delle fotografie celesti sia garantita, ed affinchè esse siano messe alla portata di tutti gli astronomi, è necessario che sieno riprodotte in un numero di copie abbastanza grande. E da questo sorsero altre difficoltà tecniche ed economiche, le quali non sono ancora state superate generalmente.

Primieramente fu stabilito che le fotografie originali, le quali sono nella scala di un millimetro per minuto d'arco, fossero ingrandite al doppio per maggior comodità nell'uso, e che sopra vi si imprimesse fotograficamente un reticolato rettangolare; ed in ciò si convenne da tutti.

Quanto alla riproduzione, furono proposti e furono adottati metodi diversi. Nei quattro Osservatorii francesi partecipanti all'impresa, si adottò la foto-incisione su rame; il compianto dott. I. Roberts propose di incidere ed ingrandire ad uno ad uno i dischetti rappresentanti le stelle con un ingegnoso pantografo incisore da lui ideato. Nell'Osservatorio di Greenwich si riproduce per contatto su carta al bromuro il dispositivo ottenuto coll'ingrandimento della negativa originale.

Vediamo i vantaggi e gli inconvenienti di questi sistemi. La foto-incisione su rame dà colla calcografia delle belle tavole, ove le stelle nere spiccano bene sul fondo bianco della carta: pubblicandosi intanto la serie a tre immagini, le stelle minori sono rappresentate da tre punti distinti, e quindi sono ben riconoscibili; per le stelle più lucide dell'ottava grandezza, i tre punti tendono a fondersi in una massa unica rotondeggiante: ma le stelle maggiori son tutte note, e quindi neppure per esse è possibile l'equivoco. Sulla lamina di rame si possono aggiungere, sia in incisione a mano, sia con punzoni, tutti i dati accessori occorrenti, senza diminuire il bell'aspetto delle tavole, anzi accrescendone l'estetica e la comodità dell'uso. Con precedenti ritocchi si può facilmente togliere macchioline ed altri piccoli difetti non dubbj della fotografia originale.

Ma le più piccole stelle, quelle che nella fotografia danno una immagine non nera completamente, ma grigia, non sempre riescono nella foto-incisione, ed occorre aggiungerle sulla lastra di rame con apposito punzone. Si è fatto di tutto per eliminare per quanto è possibile questo intervento della mano dell'artista, ma non si può essere sicuri che vi si sia alfine riusciti negli ultimi anni, malgrado gli incessanti perfezionamenti che si sono portati a questo metodo di riproduzione.

Inoltre la *héliogravure* su rame è molto costosa: la lamina incisa e duecento copie, tirate su cartoncino, a Parigi costano 200 franchi.

La riproduzione col pantografo non è stata adottata, perchè ritenuta troppo laboriosa.

La riproduzione puramente fotografica che si fa all'Osservatorio di Greenwich è assolutamente fedele: quasi nulla si perde di piccole stelle della fotografia originale (13 per 1000 nelle prove fatte), ed il sistema è più economico, qualora si limiti la tiratura delle copie (a Greenwich si ritiene che 50 possano bastare); le copie vengono a costare uno scellino (lire 1,25) ciascuna.

Ma in questa riproduzione le stelle non sono così evidenti e così sicuramente riconoscibili come nelle foto-incisioni; occorre una certa pratica per non equivocare. Per essere più sicuri bisogna valersi delle due carte che si sovrappongono, ed ove le stelle sono ripetute; il che richiede tempo e lavoro maggiore nella ricerca ed identificazione delle stelle; ed in causa della differente ricchezza di piccole stelle nelle due lastre, prodotta da differenza nello

stato dell'aria, nella sensibilità delle lastre, ecc., i dubbî non sempre sono dileguati col detto confronto.

Ne viene quindi la necessità assoluta di pubblicare entrambe le serie di fotografie e quindi un raddoppiamento di spesa; in conclusione, questo metodo non risulta molto più economico della *héliogravure*. Si aggiunga che le fotografie vengono riprodotte con tutti i loro pregi, ma altresì cogli inevitabili difetti: colle frequenti ineguaglianze della tinta del fondo, macchie, sfregi, ecc.

Desiderando noi pure di pubblicare le nostre fotografie per la Carta del cielo, fatte nel R. Osservatorio di Catania, e non volendo neppur proporre la grave spesa per la riproduzione in foto-incisione su rame, abbiamo fatto da prima delle prove di riproduzione fotografica con adatto apparecchio d'ingrandimento e valendoci semplicemente della luce diffusa del cielo a nord. Non abbiamo incontrato serie difficoltà; ma abbiamo subito riconosciuto (come abbiamo già detto) che il metodo non dà delle Carte belle ed evidenti, e non presenta una rilevante economia.

Trattando di questa questione col cav. Ettore Calzone, proprietario dell'importante stabilimento ottico-meccanico di Roma, nel quale erano già stati fatti con incoraggiante successo dei saggi di riproduzione in foto-incisione di Carte celesti per altro Osservatorio, si venne nell'idea di tentare la foto-incisione su zinco, come più economica. Il sig. Calzone vi si accinse col massimo impegno e disinteresse. Le prime prove di riproduzione di una lastra fotografica a tre pose non furono completamente soddisfacenti, ma non erano sconcertanti. Insistendo nelle prove, e perfezionando il metodo, il cav. Calzone è riuscito ad ottenere il saggio che ho l'onore di presentare all'Accademia.

Il processo seguito dal sig. Calzone risulta dalle seguenti operazioni:

1. Ingrandimento in diapositivo della negativa originale; rinforzo del diapositivo stesso e ritocco per togliere macchioline, sgorbî od altri eventuali piccoli difetti.

2. Copie per contatto del diapositivo su lastra di zinco verniciato con asfalto, per la nota azione della luce che rende insolubile il bitume: nuovo ritocco e controllo colla negativa originale per sopprimere i punti spurii. Si segnano con crocetta incisa le traccie di stelle incomplete o non riuscite, ma sicure, perchè risultanti dal detto confronto.

3. Si fa mordere dall'acido le parti dello zinco scoperte d'asfalto.

4. Tiratura in calcografia delle copie su carta forte.

Con questo sistema dunque si tien conto anche delle stelle più piccole o più deboli che nello zinco danno solo una traccia della loro esistenza o non ne danno alcuna; ma l'indicazione di esse è fatta con un segno speciale, diverso dall'immagine ordinaria delle stelle: cosicchè l'operazione di completamento fatta a mano è riconoscibile; il che è bene, perchè di tali stelle la

posizione e la grandezza sulla Carta non potranno essere così esattamente determinate, come per le altre. Dunque questo metodo è più ingegnoso e più coscienzioso dell'altro di aggiungere col punzone immagini triple artificiali che si confondono colle altre ottenute direttamente colla foto-incisione.

Nella presente lastra di saggio vi sono 52 delle dette crocette o piccole stelle aggiunte, su di un totale di 422 immagini di stelle esistenti nella negativa, cioè il 12 per cento; il che non è molto, se si tien presente la poca sicurezza che si ha sempre di conseguire colla fotografia le piccole stelle vicine al limite, ed il cui numero è grandissimo in confronto alle maggiori. Infatti, il detto limite della 14^a nella negativa qualche volta sarà oltrepassato in sere di straordinaria trasparenza e tranquillità dell'aria o con lastre di singolare sensibilità; più spesso non sarà raggiunto per l'aria poco buona nel tempo della posa, per poca sensibilità di una lastra particolare, per qualche mancanza nelle operazioni fotografiche, ecc.

E si deve considerare inoltre che ammesso pure che la Carta contenga tutte le stelle che sono nella negativa, in generale non si sarà sicuri che confrontata col cielo si riscontrino in essa tutte le stelle fino all'ultimo limite stabilito.

Primieramente tutte le stelle verdi, gialle, aranciate e rosse, per la debole azione chimica, riusciranno nella fotografia con intensità minore delle bianche od azzurre della stessa grandezza visuale: e la diminuzione di intensità dell'immagine fotografica potrà essere tale da rendere invisibili od irriproducibili le più piccole.

Inoltre nella porzione di cielo estesa per 4 gradi quadrati che comprende una lastra, potranno durante l'esposizione essersi prodotte delle ineguaglianze di purezza o trasparenza dell'aria, tali da rendere non fotografabili alcune piccole stelle, quantunque di splendore non inferiore a quello della 14^a grandezza.

Il prof. E. Millosevich, direttore del R. Osservatorio al Collegio Romano, che per l'assidua osservazione che egli fa dei pianetini, ha una speciale competenza in questo argomento, ha confrontato col cielo parecchie Carte fotografiche celesti di diverse provenienze, ed ha accertato buon numero di tali mancanze, e pur troppo non soltanto nelle ultime grandezze.

Non è dunque il caso di essere eccessivamente rigorosi nel pretendere che assolutamente tutte le stelline che sono nella fotografia, siano riprodotte nella Carta fotografica, poichè pur ottenendo questo con maggior lavoro e maggiori spese non si sarà mai sicuri di avere rappresentate tutte le stelle fino alla 14^a grandezza.

Per altro ciò non ha una grandissima importanza pratica; e bisogna poi aver presente altresì che negli ordinari cataloghi stellari visuali anche i più reputati, in fatto di grandezza e limiti delle stelle vi son mancanze ben più rilevanti.

Sembra quindi che ci possiamo accontentare del risultato a cui è giunto il sig. E. Calzone coi lodevoli suoi sforzi.

Venendo ora al lato economico della cosa, la lastra in zinco incisa e 100 copie tirate in calcografia (che potrebbero bastare), costano lire 100: e costeranno lire 25 il 100 le altre copie successive; considerando 200 copie in tutto, per stare al sicuro, e per poter fare il confronto col costo della *héliogravure* su rame che si fa a Parigi, a 200 fr. per la lastra di rame e 200 copie; si avrà dunque un'economia di 75 fr., ossia di più che un terzo del costo.

Però ad ogni tavola dell'Atlante celeste si dovrà aggiungere la necessaria dicitura e le indispensabili indicazioni. Ciò potrà farsi tipograficamente e con poca spesa.

Avendo ottenuto una soluzione economica del problema di riprodurre le fotografie per la Carta del cielo internazionale, mercè gli esperimenti disinteressati ed intelligenti del cav. Calzone, non resta che di far voti di avere mezzi adeguati per compiere anche questa parte dell'impegno che l'Italia ha assunto insieme con le altre nazioni partecipanti alla più grande delle imprese astronomiche.

Matematica. — *Sopra alcune equazioni integrali.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

L'equazione integrale di 1^a specie a limiti costanti:

$$(\xi) \qquad g(s) = \int_a^b K(s, t) h(t) dt$$

è stata risolta in alcuni casi dal Volterra ⁽¹⁾, dal Levi-Civita ⁽²⁾, dall'Hilbert ⁽³⁾ e dal Kellogg ⁽⁴⁾, e in casi di una certa generalità dal Bateman ⁽⁵⁾, il quale considera l'equazione (ξ) sotto svariati aspetti. Un importante studio nel campo complesso dell'equazione (ξ) è stato fatto recentemente dal professore Pincherle ⁽⁶⁾. Qui espongo nuovi casi di risoluzione dell'equazione (ξ),

(1) *Sopra un problema di elettrostatica* (Accademia dei Lincei, *Transunti*, serie 3^a, vol. VIII).

(2) *Atti della R. Acc. delle Sc. di Torino*, vol. XXXI, 1895-96.

(3) *Götting. Nachrichten*, 1904-5.

(4) *Math. Ann.*, Bd. LVIII.

(5) *Proceedings of the London Math. Society*, ser. 2^a, vol. 4, parts 2, 6, 7. — *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, vol. XX, n. X, XII. — *Math. Ann.*, Bd. LXIII, Heft 4.

(6) *Mem. della Soc. Italiana delle Sc. (detta dei XL)*, serie 3^a, tomo XV. — Per la letteratura sull'argomento vedi: Pincherle, *Funktionaloperationen und Gleichungen* (*Enzyklopädie d. Mathematischen Wissenschaften*, II, Heft 6).

la quale, come risulta da un teorema di Hilbert (l. c.), semplificato notevolmente da Schmidt ⁽¹⁾, può ammettere una soluzione solo quando la funzione data $g(s)$ soddisfa a certe condizioni, in generale alquanto restrittive ⁽²⁾. Mostro inoltre che la soluzione più generale dell'equazione (ξ) contiene talune volte una funzione arbitraria, mentre, come è noto, la soluzione dell'equazione integrale di 2^a specie a limiti costanti (Fredholm) è unica, o, in casi speciali, contiene solo un numero finito di costanti arbitrarie.

Considero poi l'equazione integrale:

$$(7) \quad \psi(s) = \varphi(s) + \int_a^b \left\{ H(s, t) \varphi(t) + K(s, t) \frac{d\varphi}{dt} \right\} dt,$$

che è un caso particolare di una classe di equazioni integrali considerate per la prima volta dal prof. Fubini ⁽³⁾. L'equazione (7) in certi casi, ad esempio nel problema delle tensioni ⁽⁴⁾, è tale che non può trasformarsi col metodo del prof. Fubini in un'equazione di 2^a specie di Fredholm. Qui dimostro che la risoluzione dell'equazione (7) può ricondursi in generale alla risoluzione di un'equazione della forma (ξ), e viceversa; ed esamino un caso, diverso da quello del Fubini, nel quale l'equazione (7) può trasformarsi in un'equazione integrale di 2^a specie.

1. Richiamiamo anzitutto i seguenti risultati di Schmidt.

Data una funzione qualsiasi $K(s, t)$ delle variabili s, t nel campo (formato da un quadrato) $a \leq s \leq b, a \leq t \leq b$, la quale soddisfa alle condizioni seguenti:

I. Sia atta all'integrazione nel suo campo di variabilità, e, se ha delle discontinuità, queste siano tali che sopra ogni retta $s = \text{cost}$ e sopra ogni altra $t = \text{cost}$ formino un gruppo di misura nulla,

II. Sia tale che gli integrali $\int_a^b \{K(s, t)\}^2 dt, \int_a^b \{K(t, s)\}^2 dt$ risultino funzioni finite e continue nel campo $a \leq s \leq b$, e non identicamente nulle, si ha:

α. Esiste una serie finita o infinita di coppie di funzioni ⁽⁵⁾:

$$(1) \quad \varphi_1(s), \psi_1(t); \varphi_2(s), \psi_2(t); \dots$$

ed una corrispondente serie di costanti positive e crescenti:

$$(2) \quad \lambda_1, \lambda_2, \dots,$$

⁽¹⁾ Math. Ann., Bd. LXIII, Heft 4.

⁽²⁾ Già il prof. Pincherle nella sua cit. Mem. aveva osservato che « la risoluzione dell'equazione (ξ) dipende più da considerazioni qualitative che quantitative ».

⁽³⁾ Bollettino dell'Accad. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, fasc. LXXXIII. I risultati di questa Nota del prof. Fubini danno, come caso particolare, un nuovo metodo per integrare un'equazione differenziale lineare.

⁽⁴⁾ Lauricella, *Sulle equazioni integrali* (Annali di Matematica, serie III, tomo XV)

⁽⁵⁾ Schmidt, loc. cit., § 14.

per le quali si ha:

$$(3) \quad \varphi_i(s) = \lambda_i \int_a^b K(s, t) \psi_i(t) dt,$$

$$(4) \quad \psi_i(s) = \lambda_i \int_a^b K(t, s) \varphi_i(t) dt.$$

Le $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, nel caso che non sono in numero finito, ammettono l'unico punto limite $\lambda = \infty$.

Posto:

$$(5) \quad \overline{K}(s, t) = \int_a^b K(s, r) K(t, r) dr,$$

$$(6) \quad \underline{K}(s, t) = \int_a^b K(r, s) K(r, t) dr,$$

le $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$ e le $\psi_1(s), \psi_2(s), \dots$ sono formate rispettivamente da tutte e sole le soluzioni delle equazioni integrali omogenee a funzione caratteristica simmetrica:

$$(7) \quad \varphi_i(s) = \lambda_i^2 \int_a^b \overline{K}(s, t) \varphi_i(t) dt,$$

$$(8) \quad \psi_i(s) = \lambda_i^2 \int_a^b \underline{K}(s, t) \psi_i(t) dt,$$

e possono sempre determinarsi in modo da soddisfare alle condizioni (*di ortogonalità*):

$$(9) \quad \int_a^b \varphi_\mu(t) \varphi_\nu(t) dt = \begin{cases} 1 & \text{se } \mu = \nu, \\ 0 & \text{se } \mu \neq \nu, \end{cases}$$

$$(10) \quad \int_a^b \psi_\mu(t) \psi_\nu(t) dt = \begin{cases} 1 & \text{se } \mu = \nu, \\ 0 & \text{se } \mu \neq \nu. \end{cases}$$

β . Se $\theta(t)$ è una funzione atta all'integrazione nel campo (a, b) , tale che si abbia identicamente:

$$(11) \quad \int_a^b K(s, t) \theta(t) dt = 0,$$

dovrà aversi:

$$(12) \quad \int_a^b \theta(t) \psi_\nu(t) dt = 0$$

per tutti i valori dell'indice ν ; e viceversa ⁽¹⁾.

γ . Se la funzione $h(t)$ è atta all'integrazione nel campo (a, b) e si ha ⁽²⁾:

$$(13) \quad g(s) = \int_a^b K(s, t) h(t) dt,$$

⁽¹⁾ Schmidt, loc. cit., § 16. Ivi è pure enunciato un risultato analogo per $K(t, s)$ e per le $\varphi_\nu(s)$.

⁽²⁾ Ibid., § 16.

sarà:

$$(14) \quad g(s) = \sum_{\nu} \varphi_{\nu}(s) \int_a^b g(t) \varphi_{\nu}(t) dt = \sum_{\nu} \frac{\varphi_{\nu}(s)}{\lambda_{\nu}} \int_a^b h(t) \psi_{\nu}(t) dt$$

e la serie al secondo membro convergerà assolutamente ed uniformemente.

δ. Se la serie $\sum_{\nu} \frac{\varphi_{\nu}(s) \psi_{\nu}(t)}{\lambda_{\nu}}$ converge uniformemente, sarà:

$$(15) \quad K(s, t) = \sum_{\nu} \frac{\varphi_{\nu}(s) \psi_{\nu}(t)}{\lambda_{\nu}}.$$

La serie (1) sarà chiamata *serie delle coppie di funzioni ortogonali della funzione caratteristica* $K(s, t)$; la serie (2) sarà detta *serie delle costanti della funzione caratteristica* $K(s, t)$.

Risoluzione dell'equazione (ξ)
per una forma particolare di $K(s, t)$.

2. Sia:

$$(16) \quad K(s, t) = \sum_{\nu}^m f_{\nu}(s) x_{\nu}(t)$$

con $f_{\nu}(s)$, $x_{\nu}(t)$ funzioni atte all'integrazione nel campo (a, b) e tali che anche i loro prodotti due a due siano funzioni atte all'integrazione ⁽¹⁾.

Posto:

$$A_{\nu\mu} = \int_a^b x_{\nu}(r) x_{\mu}(r) dr,$$

risulta dalle (5), (16):

$$\begin{aligned} \bar{K}(s, t) &= \int_a^b \sum_{\nu}^m f_{\nu}(s) x_{\nu}(r) \sum_{\mu}^m f_{\mu}(t) x_{\mu}(r) dr = \\ &= \sum_{\nu\mu} f_{\nu}(s) f_{\mu}(t) \int_a^b x_{\nu}(r) x_{\mu}(r) dr = \sum_{\nu\mu} A_{\nu\mu} f_{\nu}(s) f_{\mu}(t). \end{aligned}$$

In questo caso, se $\varphi(s)$ è una soluzione dell'equazione integrale omogenea (7), si avrà:

$$\varphi(s) = \lambda^2 \int_a^b \varphi(t) \sum_{\nu\mu} A_{\nu\mu} f_{\nu}(s) f_{\mu}(t) dt = \lambda^2 \sum_{\nu}^m f_{\nu}(s) \sum_{\mu}^m A_{\nu\mu} \int_a^b f_{\mu}(t) \varphi(t) dt;$$

quindi la $\varphi(s)$ dovrà necessariamente avere la forma:

$$\varphi(s) = \sum_{\nu}^m c_{\nu} f_{\nu}(s).$$

(1) La forma (16) comprende il caso particolare, in cui $K(s, t)$ è funzione razionale intera in s .

Segue dunque in questo caso che l'equazione (7) non può ammettere più di m soluzioni linearmente indipendenti. Per conseguenza la serie (1) nel caso in cui $K(s, t)$ ha la forma (16) si compone di n ($\leq m$) coppie di funzioni; e quindi, in virtù del teorema δ , la funzione $K(s, t)$ si può mettere sotto la forma:

$$(15)' \quad K(s, t) = \sum_{\nu=1}^n \frac{\varphi_{\nu}(s) \psi_{\nu}(t)}{\lambda_{\nu}}.$$

È facile qui formare le coppie $\varphi_i(s)$, $\psi_i(t)$ e trovare i valori delle λ_i , mediante il procedimento indicato dallo Schmidt al § 3 della sua Memoria. È pur facile vedere che può farsi a meno della condizione II, posta per la $K(s, t)$.

3. Volendo risolvere l'equazione (13), bisogna anzitutto osservare che la funzione data $g(s)$ deve necessariamente avere la forma:

$$(14)' \quad g(s) = \sum_{\nu=1}^n d_{\nu} \varphi_{\nu}(s) = \sum_{\nu=1}^n \varphi_{\nu}(s) \int_a^b g(r) \varphi_{\nu}(r) dr,$$

come risulta dal teorema γ e come si verifica immediatamente.

4. Supposta verificata questa condizione, una soluzione dell'equazione integrale (13) è data dalla funzione:

$$(17) \quad h(t) = \sum_{\mu=1}^n d_{\mu} \lambda_{\mu} \psi_{\mu}(t) = \sum_{\mu=1}^n \lambda_{\mu} \psi_{\mu}(t) \int_a^b g(r) \varphi_{\mu}(r) dr.$$

Infatti si ha dalla (15)' e dalle (10):

$$\int_a^b K(s, t) h(t) dt = \sum_{\nu=1}^n \frac{\varphi_{\nu}(s)}{\lambda_{\nu}} \sum_{\mu=1}^n d_{\mu} \lambda_{\mu} \int_a^b \psi_{\mu}(t) \psi_{\nu}(t) dt = \sum_{\nu=1}^n d_{\nu} \varphi_{\nu}(s) = g(s).$$

5. Quando una funzione $g(s)$ può esprimersi mediante una formola come la (13), diremo che essa può ottenersi operando colla funzione caratteristica $K(s, t)$ sulla funzione $h(t)$. Ciò premesso, si ha: la soluzione (17) può ottenersi operando colla funzione caratteristica:

$$(18) \quad H(s, t) = \sum_{\mu=1}^n \lambda_{\mu} \varphi_{\mu}(s) \psi_{\mu}(t)$$

sulla funzione data $g(s)$.

Infatti si ha, in virtù delle (9),

$$\begin{aligned} \int_a^b H(s, t) g(s) ds &= \sum_{\mu=1}^n \lambda_{\mu} \psi_{\mu}(t) \sum_{\nu=1}^n d_{\nu} \int_a^b \varphi_{\mu}(s) \varphi_{\nu}(s) ds = \\ &= \sum_{\mu=1}^n d_{\mu} \lambda_{\mu} \psi_{\mu}(t) = h(t). \end{aligned}$$

6. Se $\chi(t)$ è funzione arbitraria, ma atta all'integrazione nel campo (a, b) , l'espressione:

$$(19) \quad \theta(t) = \chi(t) - \sum_{\mu=1}^n \psi_{\mu}(t) \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr$$

sarà una soluzione dell'equazione (11).

Ciò si può provare immediatamente, in virtù delle (10), sia con verifica diretta, sia applicando il teorema β .

Come corollario si ha il seguente risultato:

La soluzione più generale dell'equazione integrale (13) è data dall'espressione:

$$\begin{aligned} k(t) = h(t) + \theta(t) &= \chi(t) + \sum_{\mu=1}^n \psi_{\mu}(t) \left\{ d_{\mu} \lambda_{\mu} - \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr \right\} = \\ &= \chi(t) + \sum_{\mu=1}^n \psi_{\mu}(t) \left\{ \lambda_{\mu} \int_a^b g(r) \varphi_{\mu}(r) dr - \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr \right\} \end{aligned}$$

con $\chi(t)$ funzione arbitraria, ma atta all'integrazione nel campo (a, b) .

OSSERVAZIONE. — Nel caso in cui la $\chi(t)$ ha la forma:

$$\chi(t) = \sum_{\nu=1}^n l_{\nu} \psi_{\nu}(t),$$

risulta identicamente $\theta(t) = 0$.

L'equazione (5) nel caso generale.

3₁. Quando la funzione $K(s, t)$ non può mettersi nella forma (16) con m finito, la serie (1) corrispondente è infinita.

Volendo allora risolvere l'equazione (13), bisogna anzitutto osservare che, in virtù del teorema γ , la funzione data $g(s)$ deve necessariamente avere la forma:

$$(14)'_1 \quad g(s) = \sum_{\nu=1}^{\infty} d_{\nu} \varphi_{\nu}(s) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_{\nu}(s) \int_a^b g(r) \varphi_{\nu}(r) dr,$$

4₁. Supposta soddisfatta questa condizione, se la serie:

$$(17)_1 \quad h(t) = \sum_{\mu=1}^{\infty} d_{\mu} \lambda_{\mu} \psi_{\mu}(t) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \lambda_{\mu} \psi_{\mu}(t) \int_a^b g(r) \varphi_{\mu}(r) dr,$$

moltiplicata per $K(s, t)$, è integrabile termine a termine nel campo (a, b) , rappresenterà certamente una soluzione dell'equazione (13).

Infatti si ha identicamente, in virtù della (3),

$$\int_a^b K(s, t) h(t) dt = \sum_{\mu=1}^{\infty} d_{\mu} \lambda_{\mu} \int_a^b K(s, t) \psi_{\mu}(t) dt = \sum_{\mu=1}^{\infty} d_{\mu} \varphi_{\mu}(s) = g(s).$$

È facile costruire delle classi di funzioni $g(s)$ per le quali la serie al secondo membro della (17)₁ soddisfa alle condizioni di questo teorema; ma è chiaro che vi sono pure delle classi di funzioni $g(s)$ per le quali questa condizione non è più soddisfatta, ed esiste tuttavia una soluzione della corrispondente equazione (13).

5₁. Il risultato del § 5 suggerisce il seguente: *se la serie:*

$$(18)_1 \quad H(s, t) = \sum_{\mu}^{\infty} \lambda_{\mu} \varphi_{\mu}(s) \psi_{\mu}(t)$$

è integrabile termine a termine rispetto ad s e rispetto a t separatamente, una soluzione dell'equazione (13) può ottenersi operando con la funzione caratteristica $H(s, t)$ sulla funzione data $g(s)$; cioè ponendo:

$$(20) \quad h(t) = \int_a^b H(r, t) g(r) dr.$$

La verifica di questa proposizione è immediata. Però è da osservare che in generale le condizioni supposte per la serie al secondo membro della (18)₁ non sono soddisfatte; infatti, se si suppongono soddisfatte, si ha ovviamente:

$$\begin{aligned} \varphi_i(s) &= \frac{1}{\lambda_i} \int_a^b H(s, r) \psi_i(r) dr, \\ \psi_i(s) &= \frac{1}{\lambda_i} \int_a^b H(r, s) \varphi_i(r) dr, \end{aligned}$$

donde risulta che le $\varphi_1(s), \psi_1(s); \varphi_2(s), \psi_2(s); \dots$ formano una serie di coppie di funzioni ortogonali della funzione caratteristica $H(s, t)$, e le $\frac{1}{\lambda_1}, \frac{1}{\lambda_2}, \dots$, che hanno per punto limite il punto zero, formano la corrispondente serie di costanti, contrariamente a ciò che accade in generale in forza del teorema α .

È chiaro per altro che la funzione $H(s, t)$, operando con la quale può ottenersi una soluzione dell'equazione integrale (13), se esiste, deve presentare delle singolarità tali da originare a sua volta sulla funzione:

$$G(s, r) = \int_a^b K(s, t) H(r, t) dt$$

quelle singolarità che sono necessarie, affinchè si abbia per tutte le infinite ⁽¹⁾ funzioni $g(s)$, linearmente indipendenti, della forma (14)₁:

$$(21) \quad g(s) = \int_a^b G(r, s) g(r) dr,$$

(¹) Sono in numero finito solo nel caso in cui $K(s, t)$ ha la forma (16).

ossia affinchè l'equazione integrale omogenea (21) ammetta infinite soluzioni linearmente indipendenti.

6₁. Se $\chi(t)$ è una funzione arbitraria, ma atta all'integrazione nel campo (a, b) e tale che la serie $\sum_{\mu} \psi_{\mu}(t) \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr$, moltiplicata per $K(s, t)$, oppure moltiplicata per $\psi_{\nu}(t)$ con ν qualsiasi, sia integrabile termine a termine, l'espressione:

$$(19)_1 \quad \theta(t) = \chi(t) - \sum_{\mu} \psi_{\mu}(t) \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr$$

sarà una soluzione dell'equazione integrale (11).

Infatti si ha nel primo caso, tenendo conto della (3),

$$\int_a^b K(s, t) \theta(t) dt = \int_a^b K(s, t) \chi(t) dt - \sum_{\mu} \frac{\varphi_{\mu}(t)}{\lambda_{\mu}} \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr;$$

e poichè, in virtù del teorema γ ,

$$\int_a^b K(s, r) \chi(r) dr = \sum_{\mu} \frac{\varphi_{\mu}(t)}{\lambda_{\mu}} \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr,$$

sarà:

$$\int_a^b K(s, t) \theta(t) dt = 0.$$

Nel secondo caso si ha, tenendo conto delle (10),

$$\int_a^b \theta(t) \psi_{\nu}(t) dt = \int_a^b \chi(t) \psi_{\nu}(t) dt - \sum_{\mu} \int_a^b \psi_{\mu}(t) \psi_{\nu}(t) dt \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr = 0.$$

Come corollario si ha il seguente risultato:

Se $h(t)$ è una soluzione dell'equazione integrale (13) e $\chi(t)$ è una funzione arbitraria soddisfacente alle condizioni del superiore teorema, la soluzione più generale di questa equazione sarà data dall'espressione:

$$(17)'_1 \quad k(t) = h(t) + \theta(t) = h(t) + \chi(t) - \sum_{\mu} \psi_{\mu}(t) \int_a^b \chi(r) \psi_{\mu}(r) dr.$$

OSSERVAZIONE. — Nel caso in cui la funzione $\chi(t)$ ha la forma:

$$\chi(t) = \sum_{\nu} l_{\nu} \psi_{\nu}(t),$$

risulta identicamente: $\theta(t) = 0$. Quindi se la funzione caratteristica $K(s, t)$ è tale, o meglio se la corrispondente serie di funzioni $\psi_{\mu}(t)$ è tale che, quando la serie al secondo membro della (19)₁ converge nel detto modo,

rappresenta la funzione $\chi(t)$ ⁽¹⁾, si ha che non esistono integrali (diversi da zero) dell'equazione (11); e viceversa ⁽²⁾.

7. Lo Schmidt al § 18 della sua Memoria dimostra che, volendo rappresentare approssimativamente una data funzione caratteristica $K(s, t)$ per mezzo della somma di m prodotti della forma $\alpha(s) \beta(t)$, la *misura dell'approssimazione* ⁽³⁾ è minima quando si considera la particolare somma:

$$(22) \quad \sum_{v=1}^{v=m} \frac{\varphi_v(s) \psi_v(t)}{\lambda_v},$$

dove $\varphi_1(s), \psi_1(t); \varphi_2(s), \psi_2(t); \dots \varphi_m(s), \psi_m(t)$ sono le prime m coppie di funzioni ortogonali della data funzione $K(s, t)$, e $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ sono le corrispondenti costanti.

Al § 19 dimostra poi che per $m = \infty$ il limite della *misura dell'approssimazione* è lo zero.

Si ha così che in tutti quei casi nei quali, dipendentemente dal problema che si studia, alla data funzione caratteristica si può sostituire la somma (22), una soluzione dell'equazione integrale (13) si ottiene immediatamente col procedimento del § 4 o anche col procedimento del § 5.

Possiamo inoltre notare il seguente teorema, dovuto in parte al Bateman (loc. cit.): *data una quantità positiva ε piccola ad arbitrio, si può sempre determinare un numero intero m tale che, posto: $\varphi(t) = \sum_{\mu=1}^m d_{\mu} \lambda_{\mu} \psi_{\mu}(t)$, sia:*

$$\left| g(s) - \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt \right| < \varepsilon.$$

Infatti basterà determinare m in modo che, come può sempre farsi, si abbia:

$$\left| g(s) - \sum_{\nu=1}^m d_{\nu} \varphi_{\nu}(s) \right| < \varepsilon.$$

Teoremi sulle equazioni $(\xi), (\eta)$.

8. Dimostriamo che *la derivata di una soluzione qualsiasi dell'equazione integrale:*

$$(23) \quad \psi(s) = \varphi(s) + \int_a^b \left\{ H(s, t) \varphi(t) + K(s, t) \frac{d\varphi}{dt} \right\} dt$$

⁽¹⁾ Vi sono dei casi nei quali ciò avviene. Basterà rammentare il teorema di Stekloff a pag. 19 della sua bella Memoria: *Sur certaines égalités générales*, ecc. (Mémoires de l'Ac. Imp. des Sc. de St. Pétersbourg, série VII, vol. XV), valevole per alcune serie di *funzioni ortogonali* (quelle del n. 1 di tale Mem.) Osserviamo che il teorema del testo deve poter servire a dedurre in altro modo il teorema di Stekloff e ad estenderlo ad altre serie di *funzioni ortogonali*.

⁽²⁾ È questo il caso in cui la funzione caratteristica è un *abgeschlossener Kern*, secondo la denominazione introdotta da Hilbert (loc. cit., anno 1904, pag. 73).

⁽³⁾ La *misura dell'approssimazione* è data dall'integrale doppio del quadrato dell'errore, esteso al campo (un quadrato) nel quale la funzione $K(s, t)$ è definita.

è in generale soluzione di un'equazione della forma (13), che si può scrivere *a priori*.

Supponiamo infatti che la funzione $H(s, t)$ sia tale che esista una funzione $R(s, t)$ soddisfacente all'equazione:

$$(24) \quad \frac{\partial R(s, t)}{\partial t} = H(s, t).$$

La $H(s, t)$ può ottenersi mediante una quadratura; ed è chiaro che può sempre determinarsi in modo che risulti identicamente:

$$(25) \quad R(s, b) = 0.$$

Allora, ammessa la validità della seguente integrazione per parti, si ha, tenendo conto della (25),

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_a^b H(s, t) \varphi(t) dt &= \int_a^b \frac{\partial R(s, t)}{\partial t} \varphi(t) dt = \\ &= -R(s, a) \varphi(a) - \int_a^b R(s, t) \frac{d\varphi}{dt} dt. \end{aligned} \right.$$

Indichiamo con $G(s, t)$ quella funzione del campo di variabilità $a \leq s \leq b$, $a \leq t \leq b$, la quale ha il valore 1 per $t < s$, il valore zero per $t > s$ ⁽¹⁾. Si avrà:

$$(27) \quad \varphi(s) = \int_a^s \frac{d\varphi}{dt} dt + \varphi(a) = \int_a^b G(s, t) \frac{d\varphi}{dt} dt + \varphi(a).$$

Tenendo conto delle (26), (27), la (23) diviene:

$$(23)' \quad \psi(s) = \{1 - R(s, a)\} \varphi(a) + \int_a^b \{K(s, t) + G(s, t) - R(s, t)\} \frac{d\varphi}{dt} dt.$$

Nel caso in cui la funzione $1 - R(s, a)$ non è identicamente nulla nel campo (a, b) , esisterà in questo campo almeno un punto c , tale che sia $1 - R(c, a) \neq 0$; ed allora dalla (23)' si avrà per $s = c$:

$$(28) \quad \varphi(a) = \frac{1}{1 - R(c, a)} \left[\psi(c) - \int_a^b \{K(c, t) + G(c, t) - R(c, t)\} \frac{d\varphi}{dt} dt \right].$$

Sostituendo nella (23)' e ponendo $h(t) = \frac{d\varphi}{dt}$, otteniamo l'equazione:

$$(23)'' \quad \begin{aligned} \psi(s) - \frac{1 - R(s, a)}{1 - R(c, a)} \psi(c) &= \int_a^b \left[K(s, t) + G(s, t) - R(s, t) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1 - R(s, a)}{1 - R(c, a)} \{K(c, t) + G(c, t) - R(c, t)\} \right] h(t) dt, \end{aligned}$$

⁽¹⁾ La discontinuità della $G(s, t)$ è tale che si possono ad essa applicare i risultati richiamati al § 1, e quindi i ragionamenti dei precedenti paragrafi.

la quale si semplifica ovviamente nel caso in cui si abbia identicamente nel campo $(a, b) : 1 - R(s, a) = 0$.

Questa equazione integrale, cui soddisfa la derivata della soluzione $\varphi(t)$ dell'equazione integrale (23), è appunto della forma (13).

9. Viceversa, ogni soluzione dell'equazione integrale (13) in generale dà con una quadratura una soluzione di un'equazione della forma (23), che si può scrivere a priori.

Infatti si ponga: $h(t) = \frac{d\varphi}{dt}$, e si determini la $\varphi(s)$ in modo che, come può sempre farsi, si abbia:

$$\varphi(s) = \int_a^s h(t) dt.$$

Introducendo allora la funzione $G(s, t)$ del paragrafo precedente, si avrà:

$$\varphi(s) = \int_a^b G(s, t) h(t) dt = \int_a^b G(s, t) \frac{d\varphi}{dt} dt;$$

e così la (13) ci darà:

$$(13)' \quad g(s) = \varphi(s) + \int_a^b \{K(s, t) - G(s, t)\} \frac{d\varphi}{dt} dt,$$

che è appunto un'equazione integrale della forma (23).

10. Volendo in particolare dimostrare che ogni soluzione dell'equazione (23)'', così come è scritta, dà con una quadratura una soluzione dell'equazione (23), si può procedere nel seguente modo. Si determini la funzione $\varphi(s)$ in modo che, come può sempre farsi, $\varphi(a)$ abbia il valore dato dalla (28). Allora, in virtù della (27), la (23)'' diviene:

$$\begin{aligned} \psi(s) - \frac{1 - R(s, a)}{1 - R(c, a)} \left[\psi(c) - \int_a^b \{K(c, t) + G(c, t) - R(c, t)\} \frac{d\varphi}{dt} dt \right] = \\ = \varphi(s) - \varphi(a) + \int_a^b \{K(s, t) - R(s, t)\} \frac{d\varphi}{dt} dt, \end{aligned}$$

ossia:

$$\psi(s) + R(s, a) \varphi(a) = \varphi(s) + \int_a^b \{K(s, t) - R(s, t)\} \frac{d\varphi}{dt} dt.$$

Da questa, integrando per parti e rammentando le (24), (25), risulta la (23).

Il procedimento precedente si semplifica nel caso in cui nel campo (a, b) l'espressione $1 - R(s, a)$ sia identicamente nulla.

Abbiamo dunque che la risoluzione dell'equazione (23) equivale (a meno di una quadratura) alla risoluzione dell'equazione (23)'.

È evidente poi che la risoluzione dell'equazione integrale (13) equivale all'integrazione dell'equazione (13)'.

11. Se le funzioni $R(s, t)$, $K(s, t)$, relative all'equazione integrale (23), sono tali che si può ad esse applicare il teorema di derivazione sotto il segno rispetto ad s , e se la funzione $\psi(s)$ ammette la derivata prima, l'equazione (23) si può trasformare in un'equazione integrale di seconda specie a limiti costanti (Fredholm).

Infatti, in virtù della (26), la (23) diviene:

$$(23)''' \quad \psi(s) = \varphi(s) - R(s, a) \varphi(a) + \int_a^b \{ K(s, t) - R(s, t) \} \frac{d\varphi}{dt} dt;$$

e, derivando ambo i membri rispetto ad s e indicando rispettivamente con $\psi'(s)$, $\varphi'(s)$ le derivate prime di $\psi(s)$, $\varphi(s)$, si ottiene:

$$(23)'''' \quad \psi'(s) = \varphi'(s) - \frac{dR(s, a)}{ds} \varphi(a) + \int_a^b \left\{ \frac{\partial K(s, t)}{\partial s} - \frac{\partial R(s, t)}{\partial s} \right\} \varphi'(t) dt.$$

Se la $\frac{dR(s, a)}{ds}$ non è identicamente nulla nel campo (a, b) , ossia se la funzione $R(s, a)$ non è costante, si ha dalla (23)''', nel caso di $R(a, a) \neq 1$,

$$\varphi(a) = \frac{1}{1 - R(a, a)} \left\{ \psi(a) - \int_a^b \{ K(a, t) - R(a, t) \} \varphi'(t) dt \right\};$$

e, sostituendo nella (23)''', si ottiene:

$$\begin{aligned} & \psi'(s) + \frac{dR(s, a)}{ds} \cdot \frac{\psi(a)}{1 - R(a, a)} = \varphi'(s) + \\ & + \int_a^b \left\{ \frac{\partial K(s, t)}{\partial s} - \frac{\partial R(s, t)}{\partial s} + \frac{dR(s, a)}{ds} \cdot \frac{K(a, t) - R(a, t)}{1 - R(a, a)} \right\} \varphi'(t) dt, \end{aligned}$$

che è un'equazione integrale di 2^a specie.

Nel caso in cui sia: $R(a, a) = 1$, si può sostituire nella (23)'''' il valore di $\varphi(a)$ dato dalla (28), e si ottiene ancora un'equazione integrale di 2^a specie.

Tenendo conto del precedente risultato e di quelli del prof. Fubini, accennati in principio, in virtù dell'ultimo teorema al § 10, si hanno dei casi nei quali l'equazione integrale di 1^a specie (13) può trasformarsi in un'equazione integrale di 2^a specie.

Meccanica. — *Il problema di Lamé per i sistemi tripli conici.* Nota di O. TEDONE, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Come complemento alla Comunicazione fatta al Congresso dei matematici, in Roma, sul problema di Lamé, esamino qui il problema stesso nel caso particolare di un sistema triplo, ortogonale, conico; di un sistema triplo, ortogonale, cioè, di cui una delle tre serie di superficie è costituita da un fascio di sfere concentriche, al quale caso può ridursi sempre, con una inversione, quello, più generale, di un sistema triplo ortogonale, di cui uno dei tre sistemi di superficie è costituito da un fascio di sfere avente in comune un cerchio immaginario. Nella Comunicazione accennata in principio mi sono occupato, invece, del caso di un sistema triplo di rotazione al quale può ridursi, con una inversione, quello, più generale, di un sistema triplo ortogonale, di cui una delle tre serie di superficie è costituito da un fascio di sfere avente in comune un cerchio reale. Quest'ultimo caso è stato spesso soggetto di studio, mentre il primo di cui ora vogliamo occuparci, per quello che mi consta, non è stato mai sufficientemente approfondito.

2. Scegliamo l'origine degli assi nel centro comune alle sfere che fan parte del nostro sistema triplo. Sieno x, y, z le coordinate cartesiane di un punto; x_1, y_1, z_1 quella della sfera di raggio uno, e ϱ il raggio variabile delle sfere stesse. Se allora indichiamo con θ la colatitudine e con φ la longitudine, sulla sfera di raggio uno, avremo:

$$(1) \quad x = \varrho x_1 = \varrho \sin \theta \cos \varphi, \quad y = \varrho y_1 = \varrho \sin \theta \sin \varphi, \quad z = \varrho z_1 = \varrho \cos \theta,$$

ed il quadrato dell'elemento lineare dello spazio sarà

$$(2) \quad ds^2 = d\varrho^2 + \varrho^2(d\theta^2 + \sin^2\theta d\varphi^2).$$

Le linee $\theta = \text{cost}$, $\varphi = \text{cost}$ formano sulla sfera $\varrho = 1$ un sistema isoterma di cui i parametri isometrici sono, com'è noto:

$$(3) \quad u = \int \frac{d\theta}{\sin \theta} = \log \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}, \quad \varphi$$

e tutti gli altri sistemi isotermi su di essa si possono ottenere ponendo

$$(4) \quad e^{-u \pm i\varphi} = \cotg \frac{\theta}{2} e^{\pm i\varphi} = f(\alpha \pm i\beta).$$

La relazione (4) può anche porsi sotto la forma

$$(4') \quad \frac{x_1 \pm iy_1}{1 - z_1} = f(\alpha \pm i\beta)$$

ed è noto che il punto $x + iy = \frac{x_1 + iy_1}{1 - z_1}$, $z = 0$ è la proiezione stereografica del punto x_1, y_1, z_1 della sfera.

Il quadrato dell'elemento lineare dello spazio, espresso per mezzo delle coordinate curvilinee ϱ, α e β , assumerà la forma

$$(5) \quad ds^2 = d\varrho^2 + \varrho^2 h^2 (d\alpha^2 + d\beta^2), \quad h^2 = 4 \frac{f'(\alpha + i\beta) \overline{f'_0(\alpha - i\beta)}}{[f(\alpha + i\beta) \overline{f_0(\alpha - i\beta)} + 1]^2},$$

dove f_0 è la funzione immaginaria coniugata di f . Invece della funzione $f_0(\alpha - i\beta)$ conviene, in questo problema, introdurre la funzione

$$(6) \quad \Phi(\alpha - i\beta) = -\frac{1}{f_0(\alpha - i\beta)},$$

che gode della proprietà di rappresentare, sulla sfera di raggio uno, il punto opposto di quello rappresentato da $f(\alpha + i\beta)$. Allora diventa

$$(5') \quad h^2 = 4 \frac{f'(\alpha + i\beta) \Phi'(\alpha - i\beta)}{[f(\alpha + i\beta) - \Phi(\alpha - i\beta)]^2}$$

e infine l'equazione di Laplace, trasformata nelle coordinate curvilinee ϱ, α e β , si scriverà

$$(7) \quad h^2 \frac{\partial}{\partial \varrho} \left(\varrho^2 \frac{\partial V}{\partial \varrho} \right) + \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2} = 0.$$

3. Col solito procedimento⁽¹⁾, si trova che, se l'equazione (7) ammette soluzioni della forma $P \cdot R \cdot A \cdot B$, dove R, A, B sono funzioni di ϱ, α e β rispettivamente, soddisfacenti ad equazioni lineari ordinarie del second'ordine, e P è una funzione determinata, si può sempre porre:

$$(8) \quad P = 1, \quad \frac{d}{d\varrho} \left(\varrho^2 \frac{dR}{d\varrho} \right) = n(n+1) R, \quad \frac{d^2 A}{d\alpha^2} = \varphi_1(\alpha) A, \quad \frac{d^2 B}{d\beta^2} = \varphi_2(\beta) B,$$

dove n è una costante arbitraria e φ_1, φ_2 due opportune funzioni da determinarsi in modo che sia

$$(9) \quad n(n+1) h^2 + \varphi_1(\alpha) + \varphi_2(\beta) = 0.$$

4. La determinazione di φ_1 e φ_2 dà luogo ad un problema che, formalmente, coincide con l'analogo problema per i sistemi tripli di rotazione. Si trova quindi che ponendo

$$(10) \quad f'^2 = X, \quad \Phi'^2 = Y$$

e considerando X come funzione di f , Y come funzione di Φ , dev'essere

$$(11) \quad 12(X - Y) - 6(f - \Phi)(X' + Y') + (f - \Phi)^2(X'' - Y'') = 0,$$

⁽¹⁾ Darboux, *Leçons sur les systèmes orthogonaux* etc., pp. 222, 239, 282.

indicando con X', Y', \dots le derivate di X, Y rispetto ad f , o a Φ . Abbiamo inoltre fatto vedere, nella Comunicazione citata a principio, che il modo più generale di soddisfare alla (11) consiste nel porre X eguale ad un polinomio di quarto grado in f con coefficienti arbitrari, e Y eguale allo stesso polinomio in Φ . Possiamo dunque scrivere:

$$(12) \quad \begin{aligned} f'^2 &= X = a_0 f^4 + a_1 f^3 + a_2 f^2 + a_3 f + a_4, \\ \Phi'^2 &= Y = a_0 \Phi^4 + a_1 \Phi^3 + a_2 \Phi^2 + a_3 \Phi + a_4. \end{aligned}$$

Ora, dalla seconda di queste equazioni si ha pure

$$(12') \quad f_0'^2 = a_4 f_0^4 - a_3 f_0^3 + a_2 f_0^2 - a_1 f_0 + a_0,$$

per cui, notando che f_0, f_0' sono immaginarie coniugate di f, f' , ed indicando con a_i^0 il numero coniugato di a_i , dev'essere

$$(13) \quad a_0 = a_4^0, \quad a_1 = -a_3^0, \quad a_2 = a_2^0.$$

Da questi risultati discende anche che l'equazione $X = 0$ ha le radici distribuite a coppie; ad ogni radice τ ne corrisponde un'altra $-\frac{1}{\tau^0}$ e queste due radici non possono mai coincidere.

5. h^2 resta inalterata eseguendo su f e Φ la stessa sostituzione lineare, fratta

$$\bar{f} = \frac{af + b}{cf + d}, \quad \bar{\Phi} = \frac{a\Phi + b}{c\Phi + d}, \quad ad - bc = 1$$

e, poichè dalla seconda di queste relazioni abbiamo

$$\bar{f}_0 = \frac{df_0 - c}{-bf_0 + a},$$

volendo considerare soltanto quelle trasformazioni che portano da un punto reale ad un altro punto reale, deve suppersi

$$a = d^0, \quad b = -c^0.$$

Considereremo quindi soltanto le sostituzioni lineari, fratte sulla f della forma

$$(14) \quad \bar{f} = \frac{af + b}{-b^0 f + a^0} \quad \text{con} \quad aa^0 + bb^0 = 1$$

che rappresentano dei movimenti rigidi della sfera su se stessa. È quindi naturale di considerare tutti i problemi che corrispondono a tutte le funzioni \bar{f} legate alla f da relazioni come la (14), come un unico problema.

Notiamo pure che con una sostituzione della specie (14) sulle f e Φ , le equazioni (12) si trasformano in equazioni dello stesso tipo e le radici

corrispondenti dei secondi membri hanno lo stesso grado di molteplicità. E, viceversa, due equazioni qualunque del tipo (12) sono sempre trasformabili una nell'altra con sostituzioni della forma (14) purchè, se il secondo membro della prima ha una radice multipla, la radice corrispondente del secondo membro della seconda ha lo stesso ordine di molteplicità, e, se questi secondi membri hanno radici distinte, i due gruppi delle quattro radici corrispondenti hanno lo stesso rapporto anarmonico.

6. Un sistema isoterma sulla sfera, come nel piano, è un sistema di linee confocali. Se il sistema isoterma si ottiene ponendo $e^{-it \pm i\varphi} = f(\alpha + i\beta)$, i fochi del sistema isoterma si ottengono ponendo $f'(\alpha + i\beta) = 0$. Nel nostro problema abbiamo da distinguere due soli casi.

I. L'equazione $X = 0$ ha due coppie di radici eguali, corrispondenti a due punti opposti della sfera. Con una trasformazione della forma (14) possiamo portare questi due punti nei punti 0 ed ∞ della sfera. Allora la prima delle (12) assume la forma $f' = f$ e si ha, corrispondentemente, $f = e^{\alpha + i\beta}$. Il sistema isoterma determinato così sulla sfera di raggio uno, è quello costituito dai paralleli e dai meridiani; ed il sistema triplo è quello che dà luogo alle coordinate polari. I risultati relativi sono molto noti.

II. L'equazione $X = 0$ ha quattro radici distinte, le quali corrispondono a due coppie di punti opposti della sfera e situati, quindi, in uno stesso meridiano. Con una sostituzione della solita forma (14) possiamo portare questi punti nei punti $\infty, 0, \tau, -\frac{1}{\tau}$ con τ reale, e, allora, alla prima delle (12), si potrà sostituire l'equazione

$$(12') \quad f'^2 = 4f(f - \tau) \left(f + \frac{1}{\tau} \right).$$

Da questa equazione ricaviamo subito

$$(15) \quad f = p(\alpha + i\beta) - e_2$$

dove p è la funzione ellittica fondamentale di Weierstrass, e bisogna prendere, corrispondentemente:

$$(16) \quad e_1 = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\tau} + 2\tau \right), \quad e_2 = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\tau} - \tau \right), \quad e_3 = -\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\tau} + \tau \right).$$

Dalla (15) discende subito

$$h^2 = 4 \frac{p'(\alpha + i\beta) p'(\alpha - i\beta)}{[p(\alpha + i\beta) - p(\alpha - i\beta)]^2} = -4 [p(2\alpha) - p(2i\beta)]$$

e le equazioni che determinano A e B potranno scriversi:

$$(17) \quad \begin{cases} \frac{d^2 A}{d(2\alpha)^2} + [n(n+1)p(2\alpha) + m]A = 0, \\ \frac{d^2 B}{d(2i\beta)^2} + [n(n+1)p(2i\beta) + m]B = 0, \end{cases}$$

dove m è una nuova costante arbitraria.

Ricordiamo ora la identità seguente, di cui abbiamo fatto uso nella citata Comunicazione

$$(18) \quad \sum_i^3 \frac{\{p(\alpha + i\beta)p(\alpha - i\beta) - e_i[p(\alpha + i\beta) + p(\alpha - i\beta)] - e_i^2 - e_{i+1}e_{i+2}\}^2}{(e_i - e_{i+1})(e_i - e_{i+2})[p(2u) - e_i]} = 0$$

dove può assumersi indifferentemente $u = \alpha$, ovvero $= i\beta$. Poichè dalla (15) e dalla (4') si ha:

$$\begin{aligned} p(\alpha + i\beta)p(\alpha - i\beta) &= \frac{1 + z_1}{1 - z_1} + 2e_2 \frac{x_1}{1 - z_1} + e_2^2, \\ p(\alpha + i\beta) + p(\alpha - i\beta) &= 2 \left(\frac{x_1}{1 - z_1} + e_2 \right), \end{aligned}$$

ed inoltre, a causa delle (16):

$$\begin{aligned} e_2^2 - 2e_1e_2 - e_i^2 - e_{i+1}e_{i+2} &= -1 \text{ per } i=1 \text{ e per } i=3, \\ &\text{mentre } = 1 \text{ per } i=2, \\ e_1 - e_2 &= \tau, \quad e_2 - e_3 = \frac{1}{\tau}, \quad e_1 - e_3 = \frac{1}{\tau} + \tau, \end{aligned}$$

ponendo al posto di x_1, y_1, z_1 rispettivamente $\frac{x}{\varrho}, \frac{y}{\varrho}, \frac{z}{\varrho}$, dopo ovvie riduzioni, dalla (18), si ricava l'equazione

$$\frac{(z - \tau x)^2}{p(2u) - e_1} + \frac{(\tau z + x)^2}{p(2u) - e_3} - (1 + \tau^2) \frac{x^2 + y^2 + z^2}{p(2u) - e_2} = 0$$

che rappresenta, per $u = \alpha$ e per $u = i\beta$, le altre due serie di superficie che, insieme con le sfere concentriche, determinano il sistema triplo.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali*. — I. *Il « tempo di deflusso » del siero del sangue di alcuni animali marini e terrestri* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. F. BORTAZZI.

II. VERTEBRATI ⁽²⁾.

SELACII. — SQUALIDI.

Scyllium stellare.

1) 23 dicembre 1907. — Sangue raccolto dalla coda mozzata di un grosso *Scyllium* alimentato per parecchie settimane abbondantemente, lasciato a coagulare spontaneamente in recipiente chiuso. Siero decantato limpidissimo, 48 ore dopo la estrazione del sangue; siccome filtra lentissimamente, lo si adopera non filtrato per le determinazioni.

a)	Temperatura	t
	16°,94 C	4'.22"
		4'.15". ³ / ₅ "
		4'.10". ³ / ₅ "
		4'. 7". ³ / ₅ "
	17°,00 C	4'. 8". ¹ / ₅ "
		4'. 8"

(Non si tiene conto dei primi tre valori di t).

b) 24 dicembre 1907. — Lo stesso siero di ieri, lasciato a filtrare tutta la notte. Filtrato limpidissimo.

Temperatura	t
17°,14 C	2'
	1'.58". ¹ / ₅ "
	1'.58". ¹ / ₅ "
	1'.58". ¹ / ₅ "

Le differenze trovate nei valori di t fra le determinazioni fatte il giorno 23 e quelle fatte il giorno 24 dicembre sullo stesso siero, non si possono spiegare che nel seguente modo. Si sa che il sangue dei Selacii coagula molto lentamente e a più riprese, tanto che perfino il siero che si separa dal coagulo, dopo la prima coagulazione, può presentare una seconda e magari una terza coagulazione. Il siero adoperato il giorno 23 fu decantato, non filtrato; e si credette superfluo filtrarlo, sia perchè era limpidissimo, sia perchè filtrava lentissimamente. Molto probabilmente, esso era ancora plasma in parte gelificato, una specie di idrogel scorrevole: onde i valori molto grandi di t. Lasciato a filtrare tutta la notte, avvenne la separazione della fibrina, che rimase nel filtro, dal siero veramente liquido, che poi dette valori di t molto più piccoli.

Questo esperimento dimostra che nell'atto della coagulazione, prima che il siero sia spremuto fuori dalle maglie della fibrina, il plasma, se la fibrina che vi si è formata non è in quantità così grande da togliere al liquido ogni scorrevolezza, presenta un aumento considerevole della viscosità.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli.

⁽²⁾ V. pag. 707.

2) 24 dicembre 1907. — Altro *Scyllium stellare*. Sangue raccolto dalla coda mozzata, lasciato a coagulare spontaneamente. Si decanta dopo 18 ore il siero, e lo si filtra. Filtrato un poco torbido.

a) Dopo la prima filtrazione:

Temperatura	t
17°,14 C	1'.54"
	1'.54"
	$1'.54''.\frac{3}{5}''$
	$1'.54''.\frac{1}{5}''$

b) Dopo la seconda filtrazione; filtrato molto più limpido:

Temperatura	t
17°,18 C	1'.37''. $\frac{2}{5}''$
	1'.38''. $\frac{1}{5}''$
	$1'.38''.\frac{1}{5}''$
	$1'.38''.\frac{1}{5}''$

Le differenze trovate nei valori di t dipendono dal fatto che il siero, dopo la prima filtrazione, conteneva ancora un grande numero di corpuscoli rossi e bianchi.

3) 21 gennaio 1908. — Un altro *Scyllium stellare* grande. Sangue raccolto dalla coda mozzata, lasciato a coagulare spontaneamente. Il siero che si è spremuto dal coagulo è limpidissimo. Lo si filtra.

Temperatura	t
17°,84 C	1'.52"
	1'.51''. $\frac{2}{5}''$
	1'.51"
	1'.51"

4) 27 febbraio 1908. — Siero di sangue di uno *Scyllium stellare*. Sangue lasciato a coagulare spontaneamente per 16 ore, decantato, centrifugato, filtrato. Filtrato limpido.

Temperatura	t
16°,56 C	2'.21"
	2'.21''. $\frac{2}{5}''$
	2'.21''. $\frac{1}{5}''$
	2'.21''. $\frac{1}{5}''$

RAIDI.

1) 27 febbraio 1908. — Siero di sangue di due *Torpedo marmorata* e di due *Torpedo ocellata*, mescolato, lasciato a coagulare spontaneamente per 16 ore, centrifugato. Filtrato limpido.

Temperatura	t
16°,60 C	2'.9"
	2'.7"
16°,66 C	2'.9"
	2'.8"

TELEOSTEI.

Conger vulgaris.

1) 14 marzo 1908. — Grande *Conger vulgaris*, del peso di circa 5 Kg. Si raccoglie molto sangue dalla coda mozzata, e lo si lascia a coagulare spontaneamente durante la notte,

a bassa temperatura (circa 10° C). Siero limpidissimo, di un bel colore blu Tyndall pallido. Non presenta affatto la colorazione giallastra ordinaria degli altri sieri di sangue dei vertebrati.

Temperatura	<i>t</i>
17°,62 C	1'.42". $\frac{3}{5}$ "
	1'.41". $\frac{1}{5}$ "
	1'.41". $\frac{1}{5}$ "
17°,64 C	1'.41". $\frac{1}{5}$ "
	<u>1'.41".$\frac{1}{5}$"</u>

ANFIBII.

Rane.

1) 28 febbraio 1908. — Sangue raccolto da circa 60 Rane (decapitato ciascun animale, si raccoglievano le sole prime 3 o 4 gocce di sangue), lasciato a coagulare spontaneamente a bassa temperatura (circa 7° C). Siero decantato, filtrato, limpidissimo, un poco tinto da emoglobina.

Temperatura	<i>t</i>
15°,80 C	1'.32". $\frac{3}{5}$ "
	1'.32". $\frac{3}{5}$ "
15°,84 C	1'.32". $\frac{3}{5}$ "
	<u>1'.32".$\frac{3}{5}$"</u>

UCCELLI.

Anatre.

1) 9 marzo 1908. — Siero di sangue di Anatra (*Anas dom.*), limpidissimo, di color giallo citrino.

Temperatura	<i>t</i>
16°,82 C	1'.24"
	1'.24". $\frac{1}{5}$ "
	1'.24". $\frac{1}{5}$ "
	<u>1'.24".$\frac{1}{5}$"</u>

2) 13 marzo 1908. — Altra *Anas dom.* Siero di sangue un poco torbido. Essendo scarso, la bolla inferiore del viscosimetro non era riempita precisamente fino al segno inciso.

Temperatura	<i>t</i>
17°,34 C	1'.27". $\frac{3}{5}$ "
	1'.28". $\frac{3}{5}$ "
	1'.28". $\frac{3}{5}$ "
	<u>1'.28".$\frac{3}{5}$"</u>

Polli.

1) 26 gennaio 1908. — Sangue di polli, coagulato spontaneamente. Siero centrifugato, limpido, di colore giallastro.

Temperatura	<i>t</i>
18°,74 C	1'.32". $\frac{3}{5}$ "
	1'.32"
	1'.32"
	<u>1'.32"</u>

2) 28 febbraio 1908. — Siero di sangue di tre polli. Sangue lasciato a coagulare spontaneamente. Siero decantato, filtrato, limpidissimo, di colore giallastro.

Temperatura	<i>t</i>
16°,38 C	1'.37". $\frac{4}{5}$ "
	1'.38". $\frac{1}{5}$ "
	1'.38"
	<hr/>
	1'.38"

MAMMIFERI.

Conigli.

1) 31 gennaio 1908. — Siero di sangue di una grossa coniglia gravida, lasciato a coagulare spontaneamente, un poco torbido per leucociti sospesi.

Temperatura	<i>t</i>
20°,36 C	1'.28"
	1'.27"
	1'.26". $\frac{4}{5}$ "
	1'.26". $\frac{4}{5}$ "
	<hr/>
	1'.26". $\frac{4}{5}$ "

2) 28 febbraio 1908. — Sangue di coniglio lasciato a coagulare spontaneamente, decantato, conservato per circa 40 ore a bassa temperatura (circa 7° C), non colorato da emoglobina, un poco opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
15°,66 C	1'.40". $\frac{4}{5}$ "
	1'.40". $\frac{4}{5}$ "
15°,68 C	1'.40". $\frac{4}{5}$ "
	<hr/>
	1'.40". $\frac{4}{5}$ "

Agnelli.

1) 6 aprile 1908. — Siero di sangue di agnello, un poco opalescente (sangue coagulato spontaneamente).

Temperatura	<i>t</i>
16°,60 C	1'.36". $\frac{1}{5}$ "
	1'.36". $\frac{3}{5}$ "
	1'.36". $\frac{3}{5}$ "
	<hr/>
	1'.36". $\frac{3}{5}$ "

2) 25 maggio 1908. — Siero di sangue di agnello, conservato per 48 ore a bassa temperatura (circa 10° C).

Lo si mette in un recipiente alto e sottile (specie di grossa provetta da saggio), chiuso con tappo smerigliato, e il recipiente è immerso in miscuglio frigorifero (ghiaccio tritato e sale) della temperatura di circa — 5° C. Il siero gela; indi lo si lascia disgelare spontaneamente, senza agitarlo minimamente. Dopo il disgelo, il siero si presenta diviso in tre strati distinti: uno strato superiore incolore, d'aspetto acquoso; uno strato inferiore fortemente colorato in giallo-bruno e d'aspetto gelatinoso, quasi filante; uno strato medio di passaggio dal primo al secondo.

Si decanta lo strato superiore. Con una pipetta si aspira dal fondo del recipiente tanto siero (circa 5 cm³) quanto basta per la determinazione di *t*. Il siero che resta nel recipiente è rimescolato; indi se ne prende la quantità necessaria per la determinazione di *t*. Durante il rimescolamento, si veggono nel liquido formarsi delle correnti, come quando si rimescolano soluzioni di diversa concentrazione.

α) Strato superiore acquoso:

Temperatura	<i>t</i>
17°,16 C	1'.17". $\frac{3}{5}$ "
	1'.17". $\frac{4}{5}$ "
	1'.17". $\frac{1}{5}$ "
17°,22 C	1'.17". $\frac{2}{5}$ "
	<u>1'.17".$\frac{2}{5}$"</u>

β) Strato inferiore più pigmentato e denso:

Temperatura	<i>t</i>
17°,34 C	3'.42". $\frac{3}{5}$ "
	3'.42". $\frac{2}{5}$ "
17°,40 C	3'.42". $\frac{1}{5}$ "
	<u>3'.42".$\frac{2}{5}$"</u>

γ) Siero rimescolato:

Temperatura	<i>t</i>
17°,44 C	1'.35"
	1'.35"
	1'.35"
	<u>1'.35"</u>

Buc.

1) 13 marzo 1908. — Siero di sangue di bue limpidissimo.

Temperatura	<i>t</i>
17°,16 C	1'.59". $\frac{4}{5}$ "
17°,26 C	1'.59". $\frac{1}{5}$ "
	1'.59". $\frac{1}{5}$ "
	<u>1'.59".$\frac{1}{5}$"</u>

Bufalo.

1) 6 aprile 1908. — Siero di sangue di bufalo, limpidissimo, di colore giallo-ambra.

Temperatura	<i>t</i>
16°,50	2'.46". $\frac{4}{5}$ "
	2'.46". $\frac{4}{5}$ "
	2'.46". $\frac{4}{5}$ "
	<u>2'.46".$\frac{4}{5}$"</u>

Maiali.

1) 6 aprile 1908. — Siero di sangue di maiale, di colore roseo, leggermente opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
16°,60 C	2'.10". $\frac{3}{5}$ "
	2'.10". $\frac{2}{5}$ "
	2'.10". $\frac{2}{5}$ "
	<u>2'.10".$\frac{2}{5}$"</u>

2) 25 marzo 1908. — Siero di sangue di maiale limpidissimo. Vien separato in strati mediante congelamento e successivo disgelo.

α) Strato superiore pallido, acquoso:

Temperatura	<i>t</i>
17°,74 C	1'.21"
	1'.21"
	1'.21"
	<u>1'.21"</u>

β) Strato inferiore denso, molto pigmentato:

Temperatura	<i>t</i>
17°,90 C	3'.51"
	3'.50". $\frac{4}{5}$ "
	<u>3'.50".$\frac{4}{5}$"</u>

γ) Lo stesso siero rimescolato:

Temperatura	<i>t</i>
17°,92 C	2'.3". $\frac{1}{5}$ "
	2'.2". $\frac{1}{5}$ "
	2'.3". $\frac{1}{5}$ "
	<u>2'.3".$\frac{1}{5}$"</u>

Cani.

1) 5 gennaio 1908. — Siero di sangue di un cane, al quale era stato trasfuso sangue di un altro cane in grande quantità, per altri scopi. Il siero è un poco tinto da emoglobina, debolmente torbido non ostante le ripetute filtrazioni.

Temperatura	<i>t</i>
15°,72 C	1'.58". $\frac{2}{5}$ "
	1'.59"
15°,80 C	1'.58". $\frac{2}{5}$ "
	<u>1'.58".$\frac{2}{5}$"</u>

2) Linfa estremamente chilosa dello stesso cane, raccolta dal dotto toracico. Degno di nota è il fatto che questo liquido non presenta la minima tendenza a formare schiuma; se vi si forma una bollicina d'aria, subito sparisce spontaneamente.

Temperatura	<i>t</i>
15°,90 C	1'.40"
	1'.39". $\frac{3}{5}$ "
16° C	1'.39". $\frac{3}{5}$ "
	<u>1'.39".$\frac{2}{5}$"</u>

3) 23 gennaio 1908. — Siero di sangue di cane normale, conservato per diversi giorni in recipiente chiuso con strato di cloroformio al fondo. Il siero è saturo di cloroformio. Al fondo del recipiente si vede un precipitato proteico, dovuto all'azione del cloroformio. Si filtra. Filtrato un poco opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
18°,62 C	1'.48"
	1'.47". $\frac{2}{5}$ "
18°,60 C	1'.47"
	<u>1'.47"</u>

4) 23 gennaio 1908. — Altro siero di grosso cane normale, conservato in ghiacciaia per 48 ore, centrifugato. Il filtrato è un poco opalescente.

Temperatura	t
18°,60 C	1'.54". $\frac{3}{5}$ "
	1'.55"
	1'.54". $\frac{2}{5}$ "
	<u>1'.54".$\frac{2}{5}$"</u>

5) 28 febbraio 1908. — Siero di sangue di cane lasciato a coagulare spontaneamente, conservato per circa 40 ore a bassa temperatura (circa 7° C), filtrato, limpido.

Temperatura	t
15°,74 C	1'.58". $\frac{2}{5}$ "
	1'.58". $\frac{3}{5}$ "
	1'.58". $\frac{1}{5}$ "
	<u>1'.58".$\frac{1}{5}$"</u>

Gatto.

1) 25 marzo 1908. — Siero di sangue di gatto, limpidissimo. Sangue lasciato a coagulare spontaneamente.

Il siero viene separato in strati mediante congelamento e lento disgelo spontaneo (come nel caso del coniglio).

α) Strato superiore acquoso:

Temperatura	t
17°,52 C	1'.16"
	1'.16". $\frac{1}{5}$ "
	1'.16"
	<u>1'.16"</u>

β) Strato inferiore denso e molto pigmentato:

Temperatura	t
17°,60 C	3'.12". $\frac{1}{5}$ "
	3'.11"
17°,68 C	3'.11". $\frac{1}{5}$ "
	<u>3'.11".$\frac{1}{5}$"</u>

γ) Lo stesso siero rimescolato:

Temperatura	t
17°,70 C	1'.33"
	1'.34"
	1'.33". $\frac{3}{5}$ "
	<u>1'.33".$\frac{3}{5}$"</u>

CONCLUSIONI.

Raccogliamo ora in tabelle i dati numerici ottenuti.

Nella Tab. I i valori di t sono ordinati secondo la classificazione zoologica degli animali, di cui ho esaminato il siero.

Nella Tab. II invece, fatte le medie dei valori di t per ciascun animale o classe di animali trascurando le frazioni di secondo, i valori di t sono scritti in ordine crescente.

TABELLA I.

ANIMALI	Temperatura	t
<i>Cereactis aurantiaca</i>	19°,58 C	1'.9"
<i>Sipunculus nudus</i>	20°,6	1'.9" - 1'.9". $\frac{2}{5}$ "
	18°,50	1'.11". $\frac{1}{5}$ "
<i>Astropecten aurantiacus</i>	19°,80	1'.12". $\frac{2}{5}$ "
	16°,46	1'.15"
	15°,74	1'.15"
	15°,74	1'.15"
	16°.60	1'.13"
<i>Asterias glacialis</i>	17°,00	1'.13". $\frac{2}{5}$ "
<i>Sphaerechinus granularis</i>	17°,80	1'.13"
<i>Holothuria Poli</i>	15°,28-15°,32	1'.17". $\frac{2}{5}$ "
	15°,40	1'.16". $\frac{3}{5}$ "
	17°,04	1'.12"
	17°,68	1'.13"
	19°,30	1'.11"
	20°,14-20°,20	1'. 8"
	18°,48	1'.10"
<i>Aplysia limacina</i>	19°,54	1'.11"
	19°,88	1'.12"
	19°,90	1'.11"
	19°,90	1'.10". $\frac{3}{5}$ "
	17°,10	1'.14". $\frac{2}{5}$ "
<i>Aplysia limacina</i>	19°,34	1'.15"
<i>Aplysia depilans</i>	20°,34	1'.10"
<i>Pleurobranchus Meckeli</i>	16°,10	1'.13". $\frac{4}{5}$ "
<i>Octopus vulgaris</i>	17°,17	3'.39". $\frac{4}{5}$ "
	16°,38-16°,50	3'.46". $\frac{3}{5}$ "
<i>Eledone moschata</i>	18°,04-18°,26	2'.58"
	16°,65	3'.16"
<i>Homarus vulgaris</i>	20°,10-20°,12	1'.27". $\frac{3}{5}$ " (a)
<i>Maja verrucosa</i>	17°,34-17°,36	1'.41". $\frac{3}{5}$ "
<i>Maja squinado</i> ,	17°,94	1'.34". $\frac{1}{5}$ "
	18°.04	1'.29"
	16°,38	1'.32". $\frac{2}{5}$ "
<i>Scyllium stellare</i>	16°,94-17°,00	4'. 8" (b)
	17°,14	1'.58". $\frac{1}{5}$ "
	17°,14	1'.54". $\frac{1}{5}$ "
	17°,18	1'.38". $\frac{1}{5}$ "
	17°,84	1'.51"
	16°.56	2'.21". $\frac{1}{5}$ "

TABELLA I (seguito).

ANIMALI	Temperatura	t
<i>Torpedo ocellata</i> e <i>T. marmorata</i>	16°,60-16°-66 C	2'. 8"
<i>Conger vulgaris</i>	17°,62-17°,64	1'.41". $\frac{1}{5}$ "
<i>Rana esculenta</i>	15°,80-15°,84	1'.32". $\frac{2}{5}$ "
<i>Anas domestica</i>	16°,82	1'.24". $\frac{1}{5}$ "
	17°,34	1'.28". $\frac{2}{5}$ "
<i>Gallus domesticus</i>	18°,74	1'.32"
	16°,38	1'.38"
<i>Lepus cuniculus</i>	20°,36	1'.26". $\frac{4}{5}$ "
	15°,66-15°-68	1'.40". $\frac{1}{5}$ "
<i>Ovis aries</i> (agnello).	16°,60	1'.36". $\frac{2}{5}$ "
<i>Bos taurus</i>	17°,16-17°,26	1'.59". $\frac{1}{5}$ "
<i>Bubalus buffelus</i>	16°,50	2'.46". $\frac{4}{5}$ "
<i>Sus domesticus</i>	16°,60	2'.10". $\frac{2}{5}$ "
<i>Canis familiaris</i>	15°,72-15°,80	1'.58". $\frac{2}{5}$ "
	18°,60-18°-62	1'.47"
	18°,60	1'.54". $\frac{2}{5}$ "
	15°,74	1'.58". $\frac{1}{5}$ "

TABELLA II.

ANIMALI	t
<i>Cereactis aurantiaca</i>	1'. 9"
<i>Sipunculus nudus</i>	1'.10"
<i>Aplysiae</i>	1'.12"
<i>Asterias glacialis</i>	1'.13"
<i>Holothuriae</i>	1'.13"
<i>Astropecten aurantiacus</i>	1'.14"
<i>Aves</i>	1'.30"
<i>Rana esculenta</i>	1'.32"
<i>Lepus cuniculus</i>	1'.33"
<i>Crustacea</i>	1'.33"
<i>Ovis</i> (agnello).	1'.36"
<i>Conger vulgaris</i>	1'.41"
<i>Canis familiaris</i>	1'.54"
<i>Selacii</i>	1'.57"
<i>Bos taurus</i>	1'.59"
<i>Sus domesticus</i>	2'.10"
<i>Bubalus buffelus</i>	2'.46"
<i>Cefalopodi</i>	3'.40"

Da queste tabelle risulta che:

1) Se si facesse una classificazione degli animali marini e terrestri secondo l'ordine crescente dei valori del tempo di deflusso del loro sangue (rispettivamente, liquido cavitario), questa classificazione non corrisponderebbe affatto alla comune classificazione zoologica: il che dimostra che la viscosità del plasma sanguigno non è strettamente dipendente dal grado di organizzazione degli animali.

2) La viscosità del liquido cavitario degli Invertebrati marini, dai Celenterati fino ai Molluschi Gasteropodi inclusi, poco differisce da quella dell'acqua marina, pur essendo sempre un poco superiore.

3) Fra i Molluschi, i Cefalopodi si distinguono non solo dagli altri Molluschi, ma anche da tutti gli altri animali Invertebrati e Vertebrati, in quanto che il loro sangue presenta la massima viscosità da me finora trovata (il massimo tempo di deflusso).

4) Una posizione intermedia, nella Tab. II, presentano, per quanto riguarda il tempo di deflusso, animali della specie più diversa: Uccelli, Rane, Crostacei, Pesci, Mammiferi.

E propriamente, gli Uccelli e gli Anfibi presentano un siero di sangue relativamente poco viscoso; poi seguono, in ordine crescente di viscosità, i Crostacei, i Pesci, i Mammiferi.

Singolare è il fatto che, fra i Mammiferi, il siero dei Conigli e degli Agnelli ha un tempo di deflusso minore di quello degli altri Mammiferi (esso è anche minore di quello dei Pesci).

I Mammiferi che presentano il massimo tempo di deflusso sono il Bue e il Bufalo (forse anche il Gatto). Il siero di Cane ha una viscosità intermedia fra quella del siero di sangue di Coniglio e di Agnello e quella del Bue, Maiale e Bufalo.

Tuttavia, se si eccettuino il Maiale e il Bufalo, tutti gli altri animali compresi in questo gruppo intermedio, presentano un siero il cui tempo di deflusso varia continuamente, cioè senza salti degni di nota, da 1'.30" a 1'.59".

5) Il primo salto di viscosità, fra gli animali marini (come ho detto, i Cefalopodi costituiscono un'eccezione), è fatto dal siero di sangue dei Crostacei (1'.33"), al quale sta da presso il siero di sangue dei Pesci, essendo quello dei Teleostei meno viscoso (1'.41") di quello dei Selacii.

Ma per l'appunto nei Selacii e nei Crostacei, avendo essi un plasma sanguigno la cui coagulazione avviene a periodi successivi, o meglio in un tempo più o meno lungo (contrariamente al sangue di tutti gli altri animali, la cui coagulazione si compie ed è definitiva in pochi minuti), riesce difficile cogliere il momento in cui la coagulazione è del tutto compiuta, il momento cioè in cui si ha da fare con un *siero* e non con un plasma più o meno spoglio di fibrina.

6) Gli esperimenti fatti sul plasma sanguigno di questi animali (specialmente di *Homarus*) hanno dimostrato che il processo della coagulazione enzimatica di esso è accompagnato da un aumento continuo della viscosità.

7) Gli esperimenti nei quali, mediante il congelamento del siero e il lento disgelo successivo, fu determinata una differenza di concentrazione dei colloidi del siero stesso, dimostrarono che lo strato inferiore più concentrato ha una viscosità di molto maggiore di quella dello strato superiore meno concentrato; ossia, come si poteva prevedere, che la viscosità del siero aumenta coll'aumentare della concentrazione dei colloidi (sieroproteine).

Le determinazioni di azoto proteico fatte nei campioni tolti dai vari strati ci dicono (ved. la Nota seguente) che realmente la maggiore viscosità coincide col maggior contenuto del siero (lo stesso siero) in azoto proteico.

8) Stabilita questa relazione (grossolana) fra viscosità e concentrazione colloidale del siero di sangue, si sarebbe indotti ad estenderla a tutti gli altri liquidi esaminati. La questione potrebbe essere posta nel seguente modo: le differenze di viscosità (tempo di deflusso) osservate nel siero (rispettivamente, liquido cavitario) dei diversi animali esaminati dipendono dalle differenze nel contenuto di questi liquidi in colloidi (proteine)?

La risposta a questo quesito ho cercato di darla con ricerche, che saranno riferite nella seguente Nota.

Mineralogia — *Un nuovo filone di basalto nefelinico a noseana nel Vicentino* ⁽¹⁾. Nota dell'ing. L. MADDALENA, presentata dal Socio STRUEVER.

Studiando l'anno passato le rocce filoniane dell'alto Vicentino ⁽²⁾ sui campioni raccolti da oltre 40 filoni, ho potuto dividerle in 3 gruppi: *pre-triasiche*, di tipo analogo alle camptoniti; *triasiche*, nelle quali si raggruppano diverse varietà di melafiri, e *terziarie* che sono veri basalti. In parecchie sezioni avevo presupposta la presenza di nefelina, ma le esperienze microchimiche diedero risultato negativo. Tanto più inattesa ed interessante mi riuscì quindi la comunicazione del prof. Artini all'Istituto Lombardo ⁽³⁾ in cui egli descrive due filoni nei micascisti di Recoaro, ambedue ricchi di nefelina e di cui uno presenta abbondante e caratteristica la noseana. Du-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Gabinetto Mineralogico della R. Università di Pavia.

⁽²⁾ *Ueber Eruptivgesteigänge im Vicentinischen*. Zeitschr. d. d. geol. Ges. H. 3 u. 4, 1907.

⁽³⁾ *Un basalto nefelinico a Noseana di Recoaro*. Rendiconti, serie 2^a, vol. XL, fasc. IX.

rante le vacanze riattivai le mie ricerche e raccolsi nuovi campioni di rocce filoniane e fui così fortunato da trovarne tra queste una analoga a quella del prof. Artini. La roccia è particolarmente interessante oltre che per la composizione mineralogica anche per le sue condizioni di giacitura. Essa si trova come filone nella massa porfirica delle Guizze di Schio: questo gruppo montuoso venne studiato dal Toruquist ⁽¹⁾ e da lui considerato, per le sue relazioni colle rocce sedimentari (strati di Wengen e Muschelkalk) che lo circondano, come una laccolite formatasi al principio della attività eruttiva del Wengen.

Lasaulx e v. Foullon studiarono la roccia della laccolite classificandola come porfrite micacea rossiccia pel monte Faeo e nerastra pel monte Guizze.

Nella parte centrale di questo massiccio porfirico, a nord della borgata Poleo-Falgare, in valle Curta, venne coltivata una mineralizzazione di blenda e galena che si presentava a guisa di filone avente direzione E-O. I lavori risultano di una galleria di ribasso in direzione pressochè normale al filone, lunga 87 m. e due diramazioni lungo il filone stesso per 50 m. a O e per 35 a E. A pochi metri dall'imbocco la galleria attraversa un filone di roccia nera, compatta, dello spessore di circa 1 m. e lo riattraversa poi nella sua diramazione orientale rivelandone la direzione SSO-NNE. È appunto la roccia di questo filone che si presenta particolarmente interessante. Il suo aspetto è quello di una roccia basaltica, di color grigio-nerastro a grana estremamente minuta. Dove l'alterazione è alquanto progredita si vedono numerosissime amigdale zeolitiche rosee e bianche, dove la roccia è fresca queste mancano completamente. Come interclusi si distinguono solo colla lente delle masse oliviniche verdognole. Paragonando i campioni con quelli dei due filoni di Recoaro studiati dall'Artini, si rileva una grande analogia specialmente col primo, soltanto nei nostri non si osservano i numerosi piccoli interclusi che quello presenta.

Veduta al microscopio la nostra roccia mostra una struttura chiaramente microporfirica. Gli interclusi, eccetto alcuni rarissimi di pirosseno, sono tutti trasformati in prodotti di alterazione: presentano contorno olivino e sono per lo più riempiti di carbonati romboedrici, in parte anche di un minerale lamellare aggregato di aspetto cloritico-serpentinoso. Le olivine contengono anche in piccola quantità ossido di ferro bruniccio disposto lungo i bordi e le screpolature secondo le quali cominciò la prima alterazione del minerale. A differenza di queste le rocce dell'Artini presentano abbondantissimi interclusi di Augite spesso con struttura zonare.

Proseguendo nello studio della roccia bisogna distinguere quello della massa fondamentale e quello di certe plaghettes che in essa si trovano net-

(1) *Das Vicentinische Triasgebirge*. Stuttgart, 1901.

tamente differenziate: queste non sono distribuite uniformemente nella roccia, hanno forma subrotonda oppure si presentano come riempimento di piccole litoclasti. La parte centrale è occupata da calcite, la quale forma anche alcuni piccoli aggruppamenti in mezzo agli altri minerali che in ordine decrescente di frequenza sono: nefelina, pirosseno, biotite, apatite e magnetite.

Il pirosseno è abbondantissimo nella massa fondamentale della roccia in forma di sottili prismetti allungati aventi presso a poco tutti le medesime dimensioni: essi unitamente a numerosi granuli di magnetite costituiscono un feltro il cui fondo è occupato dalla nefelina. Il colore del pirosseno è un bruniccio chiaro; manca il pleocroismo. Invece nelle plaghe sopraccennate, che ricordano soprattutto per la struttura quelle che l'Artini chiama *isterogenetiche*, si osservano prismetti e granuli di pirosseno disposti a ventaglio o radialmente, così da costituire quasi delle forme dendritiche. Talora si vede anche un leggero pleocroismo, da un bruno grigiastro a un bruno giallo più chiaro ed una leggera orlatura verdognola. Quando si poté con sicurezza determinare, ho trovato che l'estinzione più vicina all'allungamento è data da np , contrariamente a quanto si verifica nei pirosseni ordinari, e ciò tanto nella pasta fondamentale che nelle plaghe differenziate: si tratta quindi di un pirosseno alcalino o per lo meno di una miscela in cui entrano molecole egininiche.

Facendo bollire a lungo con HCl concentrato la polvere della roccia dopo una buona levicazione, lavando poi bene con acqua e con carbonato alcalino per asportare la silice gelatinosa, e separando con tetrabromuro di acetilene, ho ottenuto il pirosseno puro. Il suo indice di rifrazione è pochissimo inferiore a quello dell'ioduro di metilene (1,739 determinato a 15°): questo e la estinzione che è compresa tra 30° e 36° ($c = n_p$) parlano piuttosto per una augite egininica che per vera eginina.

La nefelina costituisce l'elemento di fondo della pasta fondamentale e rappresenta quindi l'ultimo elemento solidificatosi: essa riempie gli interstizi compresi tra i cristallini di pirosseno (*Nephelinfülle*). Invece nelle plaghe isterogenetiche si trova in quantità predominante e perfettamente idiomorfa: è limpida e incolore, mentre nella pasta fondamentale mostra qualche volta un principio di alterazione. Vi sono poche inclusioni gaseose, ma non i caratteristici microliti di pirosseno; invece, piantati nella massa nefelinica si osservano numerosi granuli e prismetti di pirosseno bruno e lamelle di biotite. Attorno a qualche granulo e a qualche lamella vi è come un alone di sostanza giallognola, verdiccia, punteggiata, che a forte ingrandimento si risolve in un ammasso di bollicine. Una sostanza analoga ha osservato il prof. Artini nella sua roccia. Egli dubita circa la sua natura, se essa possa o meno derivare dalla nefelina e non esclude che possa derivare dalla alterazione di una base vitrea scomparsa.

La biotite, a differenza che nelle rocce di Recoaro, si trova solo nelle plaghetto differenziate, mai nella pasta, ed è disposta di preferenza lungo i bordi di esse. Si presenta sempre freschissima, in lamelle con netto contorno cristallino di color giallo bruniccio con notevole pleocroismo: caratteristica è la presenza in tutti gli elementi di una zona esterna di colore assai più intenso.

Questo fatto rivela che le miche si formarono in due periodi e che nel secondo la sostanza micacea era molto più ricca in ferro. Qualche lamella ha come interclusi dei granuli di pirosseno.

L'apatite è abbastanza frequente in prismetti esilissimi che risaltano nettamente sopra gli altri elementi. Abbonda specialmente nella nefelina delle plaghe differenziate.

Cristallini e granuli di magnetite abbondano nella pasta fondamentale più o meno regolarmente distribuiti: mancano quasi totalmente nelle plaghe leucocrate.

Queste confrontate con quelle descritte dall'Artini nei filoni di Recoaro, si rivelano notevolmente diverse. Per esempio in quelle manca sempre la mica e il pirosseno piuttosto che a guisa di forme deudritiche nella nefelina, si trova a tappezzare le pareti delle cavità come « vere druse pegmatiche di microscopiche dimensioni ». Malgrado ciò io ritengo potersi spiegare queste allo stesso modo di quelle, ritenendole vere cavità miarolitiche o screpolature microscopiche, le quali di solito vennero più tardi ostruite da prodotti secondari (carbonati, zeoliti) ⁽¹⁾.

Il minerale che è più interessante e caratteristico in questa roccia appartiene al gruppo delle noseane: esso manca affatto nelle plaghe sopra-descritte ed è sparso irregolarmente in cristalli e granuli sopra il feltro augitico della pasta. Il contorno cristallino è per lo più esagonale, ma solo negli elementi più grossi (0,1 mm.) tale contorno è ben netto; lo sviluppo dei lati dell'esagono è talora molto variabile; qualche sezione presenta due lati così allungati da simulare la forma di una lamella a sviluppo nettamente prismatico. I granuli più piccoli sono completamente opachi nel mezzo e presentano una sfumatura bruna che ne circonda i contorni mal definiti. Le sezioni più grosse hanno un colore bruno oscurissimo alla periferia dove si addensano le inclusioni che hanno l'aspetto come di una polvere, la quale a forte ingrandimento si risolve in bollicine gassose e in granuli opachi, probabilmente di magnetite: il colore va sfumando verso l'interno dove diventa bruno-rossiccio chiaro. In qualche elemento si osservano sistemi di strie nere

(¹) Lacroix, *Les enclaves des roches volcaniques*, pagg. 529-532, descrive delle plaghe analoghe considerandole come interclusi omeogeni: così in una nefelinite di Essey-la-Côte ha osservato una segregazione costituita da cristalli prismatici di nefelina associati a cristalli di augite, egrina, apatite e biotite. Analoghi interclusi ha visti nelle nefelinit del l'Oberwiesental, in queste però ai minerali accennati si aggiunge anche la perowskite.

che si incrociano a 60°, mai a 90°, come è invece più comune. Talora, ma più raramente, le inclusioni sono raggruppate nella parte centrale ed allora la colorazione è più intensa e va sfumando verso la periferia: qualche sezione ha un colore bruno-rossiccio assai debole al centro e diviene incolora alla periferia.

Spesso si osservano fenomeni di riassorbimento magmatico che smussa gli angoli e dà origine a corrosioni lingueformi penetranti nel cristallo. A *nicols* incrociati le sezioni si mostrano perfettamente isotrope, solo qualcuna ha nella parte centrale una leggera birifrangenza. Ho osservato qualche prisma di apatite come inclusione.

Quantunque questo minerale non si presenti così caratteristico come negli haüynofiri e in certe fonoliti, tefriti, nefeliniti ecc., pure le osservazioni ottiche sono sufficienti per ritenerlo con sicurezza appartenente alla serie delle noseane. A completare lo studio al microscopio, ho ripetuto, per suggerimento del prof. Brugnatelli, alcune delle esperienze citate dal Morozewics ⁽¹⁾, le quali confermarono la natura sodalito-noseanica del minerale.

Ho fatto una prima esperienza sulla fonolite haüynica del Keiserstuhl per accertarmi dei risultati delle esperienze di Rose, Kenngot, Lenberg e Thugutt, riferite dal Morozewics: dopo aver lavata accuratamente la polvere finissima della roccia con acqua distillata fredda, assicurandomi che le acque di lavaggio non presentavano la minima traccia delle reazioni caratteristiche degli acidi solforico e cloridrico, l'ho ripresa con acqua distillata bollente e mantenuta in ebollizione per 10 minuti. Il liquido filtrato diede reazione molto leggera, ma sicuramente positiva pel cloro, assai più energica per l'acido solforico. Ripetendo l'ebollizione dopo aver aggiunto 5 gocce di acido nitrico diluito, le reazioni divennero ambedue evidentissime. Per essere sicuro che il cloro trovato non proveniva da apatite, presi una nota cloroapatite e ripetei con essa l'esperienza: i risultati furono negativi sia colla semplice acqua bollente che coll'aggiunta delle 5 gocce di acido nitrico diluito: fu necessario aggiungere una quantità di acido nitrico assai superiore a caldo per avere la reazione del cloro.

Sempre per consiglio del prof. Brugnatelli feci le stesse esperienze con altre rocce note contenenti minerali del gruppo delle noseane, e finalmente le ripetei per la mia roccia del vicentino ottenendo risultati evidenti e sicuri sia pel cloro che per l'acido solforico anche colla semplice acqua bollente.

⁽¹⁾ *Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale in Magma*. Tschermark's Mitth. N. F. B. 18, 1899.

Eccoci i risultati delle varie esperienze:

	Reazioni dopo 10' di ebollizione in acqua distillata		Reazioni dopo 10' di ebollizione in acqua distillata con aggiunta di 5 gocce di HNO ₃ dil.	
	per Cl	per SO ₄	per Cl	per SO ₄
Fonolite haüynica (Reiserstuhl) .	debole ma sicura	evidente	evidente	evidente
Clorapatite	negativa	negativa	negativa	negativa
Haüynofiro (Melfi)	debolissima	debole e lenta	debole	energica
Fonolite haüynica (Melfi) . . .	debole	debolissima	evidente	evidente
Haüyna (Melfi)	debolissima	debolissima e lenta	debole	evidente
Haüyna (Vesuvio)	debole	evidente	evidente	molto energica
Roccia del Vicentino	debole ma sicura	evidente	evidente	energica

Ho eseguita l'analisi chimica seguendo i metodi proposti da Dittrich ⁽¹⁾ e Hillebrand ⁽²⁾. Per gli alcali ho adoperato il metodo di Lawrence Shmith. Eccoci i risultati:

Si O ₂	31,39
Al ₂ O ₃	12,15
Fe ₂ O ₃	5,89
Fe O	6,41
Mn O	0,41
Ca O	16,61
Mg O	9,82
Na ₂ O	3,48
R ₂ O	1,21
P ₂ O ₅	1,40
Ti O ₂	1,23
C O ₂	5,31
H ₂ O a 110°	1,66
H ₂ O al calor rosso .	3,17
<hr/>	
S = 100,14	

Essi si avvicinano molto a quelli ottenuti dall'Artini pel basalto di Recoaro. In quello però si ha 37,17 di silice; la proporzione più bassa nella mia roccia è dovuta al suo grado più avanzato di alterazione e quindi alla maggior proporzione di carbonati, come appunto è rivelato dalla maggior quantità di Ca O e CO₂.

Calcolando come FeO (0,41) la quantità trovata di MnO, togliendo il CO₂ colla corrispondente quantità (6,75) di CaO, e il P₂ O₅ pure colla quantità di CaO corrispondente (1,94); aggiungendo ad Si O₂ una quantità (0,98) corrispondente a quella di Ti O₂ e trascurando tutta l'acqua ottengo i risultati della colonna *a*) che nella *b*) sono trasformati in percentuali. Da

⁽¹⁾ *Gesteinsanalyse*. Leipzig, 1905.

⁽²⁾ *The analysis of silicate and carbonate rocks*. Washington, 1907.

questi valori ho dedotti i rapporti molecolari (colonna *c*) ridotti nella *d*) a percentuali.

	<i>a)</i>	<i>b)</i>	<i>c)</i>	<i>d)</i>
Si O ₂ . . .	32,37	40,72	67,41	43,37
Al ₂ O ₃ . . .	12,15	15,43	15,10	9,71
Fe ₂ O ₃ . . .	5,89	7,30	4,57	2,94
Fe O . . .	6,82	8,29	11,39	7,33
Ca O . . .	7,92	9,99	17,79	11,45
Mg O . . .	9,82	12,26	30,27	19,54
Na ₂ O . . .	3,48	4,39	7,07	4,56
R ₂ O . . .	1,21	1,62	1,71	1,10
	<hr/> 79,25	<hr/> 100,00	<hr/> 155,41	<hr/> 100,09

Il coefficiente di acidità: $\alpha = 1,06$ è uno dei più bassi di quelli trovati da Loewinson-Lessing per le sue rocce ultrabasiche (magmi monosilicici $\alpha < 1,4$). La formula:



si avvicina grandemente a quelle che egli diede per i basalti a nefelina e le nefeliniti, corrispondenti ai numeri: 253-254-255-256. Il rapporto:

$$\text{R}_2 \text{O} : \text{RO} = 1 : 6,76$$

è specialmente dimostrativo della ultrabasicità della roccia.

Ciò che rende particolarmente interessante la roccia studiata sono le sue relazioni colle fratture vicine, che permettono di considerarla come *pre-terziaria*.

Il nostro filone attraversa in direzione SSO-NNE la massa porfirica wengeniana dei monti Guizze e Faeo. La porfirite è pure attraversata da un sistema di spaccature più o meno metallifere di blenda e galena in direzione E-O all'incirca. Tali spaccature sono di origine esocinetica, cioè dovute ad azioni tectoniche e non già a semplice contrazione dovuta a diminuzione di volume per raffreddamento della massa (¹): corrisponderanno quindi con ogni probabilità ad un periodo di sollevamento alpino posteriore al Trias e cioè al corrugamento terziario. Il dissestamento prodottosi ha dato origine a fenomeni vulcanici secondari per il cambiamento delle condizioni di equilibrio della massa eruttiva che ad una certa profondità poteva trovarsi allo stato di focolare secondario: emanazioni e fumarole che resero metallifere le acque circolanti, le quali depositarono blenda e galena nelle spaccature formatesi. Tali fratture sono pure *anteriori al miocene* poichè si riconoscono

(¹) Ing. V. Denti, *Relazione in merito ad un filone blendo-galenifero ecc.* Schio, 1907.

più antiche della frattura, ritenuta con sicurezza miocenica, Vicenza-Schio-Posina-Laghi, in quanto che si vedono da essa attraversate e spostate (Valle di Varo).

Quanto alle relazioni tra queste fratture mineralizzate e il filone, si possono studiare bene nella accennata ricerca mineraria di Valle Curta. L'incontro avviene pressochè normalmente, quasi alla estremità della galleria rivolta a E: la frattura si piega verso il filone, si restringe alquanto, lo segue per una quarantina di metri, e poi riprende la sua direzione. La forza determinante una spaccatura ed agente in una determinata direzione segue sempre la via di minore resistenza e qui ne trovò una nel momento in cui essa, in via di formazione, incontrò il preesistente filone ed allora lambì questo e lo seguì fino a riprendere la direzione primitiva, dove la roccia incassante avrà presentato la minima resistenza. Io ritengo assolutamente essere il filone di roccia anteriore alle spaccature mineralizzate, che altrimenti si dovrebbero vedere lungo il contatto delle superficie di scorrimento e la potenza della mineralizzazione dovrebbe essere ridotta a zero, mentre invece quelle mancano e questa si mantiene ancora considerevole; finalmente perchè non mi fu possibile al di là della massa porfirica di accertare lo spostamento corrispondente di 40 m.

Io credo che questo filone, al pari di numerosi altri che attraversano le porfiriti dell'alto Vicentino e tutte le formazioni sottostanti, senza oltrepassare mai il livello inferiore della dolomia principale, sieno da considerarsi come l'ultima espressione dell'attività vulcanica del periodo di Wengen, dovuta a magmi più basici di quelle grandiose che la precedettero.

Ben poche sono le rocce riconosciute come preterziarie contenenti dei feldspatoidi e queste furono quasi tutte trovate fuori d'Europa. La prima rinvenuta in Europa fu descritta da Michel-Lévy e Lacroix ⁽¹⁾. È una roccia a leucite che si trova nei dintorni di Clermain (Saône et Loire) in colata alla base dei tufi del Culm. La leucite non è fresca ed i suoi caratteristici icositetraedri sono trasformati in aggregati di albite.

Nessuna roccia d'Europa con minerali del gruppo delle noseane venne mai riconosciuta come preterziaria, anzi questi minerali vennero finora considerati come caratteristici delle rocce terziarie pure senza conoscere una ragione scientifica per escluderli da quelle più antiche.

Tale esclusione resta così dimostrata senza fondamento.

⁽¹⁾ *Leucotephrite à pyroxène de la base du Culm du Maconnais*. Bull. des services de la carte géol. de France, n. 45, tome VII, 1895-96.

Mineralogia. — *Taramellite, nuovo silicato di ferro e bario* ⁽¹⁾.
Nota di E. TACCONI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Il desiderio di dare uno studio completo ed esauriente della interessante zona calcareo-cristallina di Candoglia-Ornavasso in Val Toce, mi trattenne finora dal pubblicare i risultati delle ricerche e delle osservazioni che già da tempo su di essa vado facendo. Ed anche ora che il lavoro è quasi condotto a termine, mi rimane il dubbio che qualche cosa sia sfuggita alle mie investigazioni, poichè si può dire che ad ogni gita che compio in quella località, raccolgo nuovo materiale che mi fornisce materia ad ulteriori interessanti osservazioni.

Infatti, anche ultimamente, ebbi la fortuna di raccogliere a Candoglia alcuni campioni di un minerale, fin'allora non mai rinvenuto, che per i suoi caratteri debbo ritenere costituisca una nuova specie. Scopo della presente Nota è appunto di dare i risultati ottenuti dallo studio di questo nuovo minerale, studio però ancora incompleto, data la poca quantità di materiale a mia disposizione e le condizioni di associazione del minerale, che rendono assai difficile il separarlo dagli altri minerali che l'accompagnano. Tuttavia mi decido a pubblicare subito le osservazioni compiute, sia per ragioni di priorità, sia anche perchè ritengo che i dati raccolti siano sufficienti per stabilire con sicurezza che effettivamente si tratta di una nuova specie mineralogica. Mi riservo però di ritornare sull'argomento, e spero presto, quando cioè pubblicherò il lavoro completo sopra il calcare-saccaroide di Candoglia, il quale, quantunque già studiato da altri ⁽²⁾, merita ancora una descrizione accurata che ne faccia conoscere i caratteri suoi speciali, per i quali può essere a ragione considerata la zona calcare mineralogicamente più interessante di quante si trovano collegate colle rocce scistoso-cristalline della regione ossolana.

Il minerale si presenta in aggregati cristallini aciculari fibroso-raggiati, oppure in sottili venette, nelle quali però è sempre possibile riconoscere una struttura aciculare. È intimamente associato a magnetite, pirite, calcopirite,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di mineralogia della R. Università di Pavia.

⁽²⁾ S. Traverso, *Geologia dell'Ossola*, Genova 1895; B. Lindemann, *Ueber einige wichtige Vorkommnisse von körnigen Carbonatgesteine mit besondere Berücksichtigung ihrer Entstehung und Structur*. Neues Jahrb. für Min. Geol. und Paleont. Beilage Band 1904.

paracelsiana (¹), pirosseno ed anfibolo (²); si tratta di vere concentrazioni di questi minerali, variamente potenti, nelle quali la calcite è ordinariamente scarsa e che si trovano preferibilmente in vicinanza del contatto tra la fascia calcare e la roccia gneissica. In esse sono spesso evidenti delle superficie di scorrimento o liscioni, in prossimità dei quali sono abbastanza frequenti gli aggregati del nuovo minerale. In una sola sezione sottile mi fu dato di riscontrare una piccolissima plaga di minerale compresa nella calcite, ma anche qui è associato a magnetite.

L'anfibolo è di tipo attinolitico, ed il pirosseno di tipo diopsidico; ma tanto l'uno che l'altro, e specialmente il secondo, presentano dei passaggi rispettivamente ad un *anfibolo arfsvedsonitico* e ad un *pirosseno egirinico*, come dirò diffusamente nel lavoro generale sul calcare di Candoglia: ciò che costituisce un altro interessante carattere del calcare stesso.

Con sicurezza non può dirsi quale sia la paragenesi del nuovo minerale, quantunque il modo suo di presentarsi in aggregati fibrosi e specialmente in venette, faccia pensare ad una formazione posteriore a quella dei minerali concomitanti.

Il minerale ha colore rosso-bruno, che conserva nella polvere; una lucentezza che sta tra la sericea e la grassa. La durezza è di circa 5 $\frac{1}{2}$ e venne determinata sopra una superficie perfettamente levigata del minerale. Il peso specifico è rilevante; piccoli frammenti immersi nel liquido di Rhorbach, precipitano rapidamente al fondo. Da diverse determinazioni, eseguite col metodo della boccetta sopra circa due grammi di minerale pressochè puro, ottenni una media di 3,923 a 17°.

Il minerale fonde con grande facilità, senza ribollimento, trasformandosi in un globulo vetroso di color nero-rossastro, non magnetico.

Dato il modo di presentarsi del minerale, non mi fu possibile di compiere determinazioni cristallografiche dirette; i caratteri morfologici che potei constatare risultarono dalle osservazioni microscopiche, che eseguii numerose

(¹) E. Tacconi, *Di un silicato di alluminio e bario dei calcefi di Candoglia in Valle del Toce*. Rend. del R. Istituto Lomb. di Sc. e Lett., serie II, vol. XXXVIII, 1905. Sopra alcuni minuti cristalli di questo minerale potei compiere qualche misura cristallografica, che giustifica perfettamente i dubbî da me espressi circa la sua identità colla celsiana. Le misure fatte concordano con quelle eseguite dallo Strandmark sulla celsiana di Jakobsberg e quindi rimane così stabilita la identità di questo minerale colla paracelsiana. I valori angolari, il disegno, ecc. verranno riportati nel lavoro generale sul calcare di Candoglia.

(²) Oltre ai minerali suddetti ed intimamente associato alla *Taramellite*, si trova anche un minerale isotropo, con forte potere rifrangente, colore giallo-aranciato, che nell'aspetto ricorda i granati. È probabile che si tratti di qualche altro minerale di bario; ma fino ad ora non mi fu possibile in nessun modo di isolarlo.

tanto sulle sezioni sottili, come sui preparati in liquidi ad indice di rifrazione noto.

In sezione sottile il minerale si presenta in aggregati irregolari, per lo più divergenti, con tracce evidenti di sfaldatura e fessurati trasversalmente; colore rosso-carnicino tendente al giallognolo, forte rilievo, doppia rifrazione non eccessivamente energica. Il carattere più saliente è un fortissimo pleocroismo, i cui caratteri dirò più avanti; si riconosce immediatamente che il minerale è birifrangente biassico.

La polvere risulta quasi esclusivamente da laminette di sfaldatura, con estinzione parallela, fortissimo pleocroismo, e nelle quali, a luce convergente, si osserva la emersione, perfettamente normale, di un asse della indicatrice, probabilmente della bisettrice ottusa. Oltre alle lamine di sfaldatura se ne trovano altre, molto scarse, provenienti, più che da una vera sfaldatura, da una facile separazione, con bordi per lo più irregolari, prive quasi di pleocroismo, nelle quali, a luce convergente, si osserva la emersione, normale, della bisettrice acuta.

Nelle sezioni sottili si riscontrano anche delle lamine con estinzione inclinata fino a 42° , tra le tracce di sfaldatura ed n_g , ed in esse si ha sempre, a luce convergente, l'emersione più o meno inclinata di un asse ottico, non mai di uno degli assi dell'indicatrice.

Come ho già accennato, il potere rifrangente del minerale è molto elevato, sempre superiore a 1,74 (liquido di Thoulet); n_g coincide costantemente colla direzione di allungamento dei cristalli.

Il carattere ottico del minerale è positivo; l'angolo degli assi ottici non è molto ampio; dalla media di diverse misure fatte col Cyapsky sopra lamine normali alla bisettrice acuta, ottenni:

$$2Ea = 75^\circ, 40'.$$

Naturalmente questo dato non è che molto approssimativo, poichè le misure dell'angolo apparente oscillano da un minimo di 72° ad un massimo di 78° .

La dispersione degli assi ottici è notevole con

$$e > v.$$

Il piano degli assi ottici è parallelo all'allungamento.

Riguardo al pleocroismo, ho già detto che è molto energico, certo non inferiore a quello presentato dalle tormaline e dalle biotiti. Il massimo di assorbimento lo si osserva secondo la direzione n_g (allungamento), la cui vibrazione si può dire completamente assorbita. Nelle lamine di sfaldatura, parallele per quanto si è detto a $(n_m n_g)$, si ha:

$$\begin{aligned} n_g &= \text{bruno-intenso, quasi nero} \\ n_m &= \text{roseo-carnicino, tendente al giallognolo.} \end{aligned}$$

Nelle lamelle invece normali alla bisettrice acuta, e quindi parallele al piano ($n_m n_p$), si ha:

$$n_m = n_p \text{ roseo-carnicino tendente al giallognolo.}$$

Se dai caratteri sopra riportati si può in modo assoluto escludere che il minerale appartenga al sistema triclino, con altrettanta sicurezza non si può dire se esso sia trimetrico o monoclinico. Le due sfaldature, perfetta l'una, incerta l'altra, sicuramente pinacoidali, e la estinzione parallela nelle lamine normali alle bisettrici, porterebbero ad ammettere che il minerale sia trimetrico; d'altra parte però le estinzioni inclinate, misurate nelle sezioni sottili, ed una probabile dispersione orizzontale delle bisettrici che mi parve, ma non con sicurezza, di riscontrare in talune lamelle, militerebbero invece a favore del sistema monoclinico. Per ora mi limito ad esporre i fatti come vennero osservati, nella speranza che ulteriori ricerche mi mettano in grado di potere con sicurezza decidere sopra questo importantissimo carattere.

Il minerale non è attaccato dagli acidi; solo lasciandolo lungamente a digerire con acido cloridrico concentrato e caldo, si scompone in minima parte. Per mezzo di saggi pirognostici preliminari e di una analisi qualitativa, potei stabilire che il minerale è un *silicato* prevalentemente di *ferro* e *bario*, con tracce di *titanio*, *alluminio*, *manganese* e *magnesio*; ricerche speciali degli alcali diedero risultato negativo.

Lasciato lungamente il minerale, ridotto in polvere finissima, ad una temperatura intorno a 250°, non diede perdita sensibile di peso.

Per avere il minerale completamente privo di magnetite, che, come ho detto più sopra, vi è intimamente associata, separai quest'ultima dapprima per mezzo di una calamita, e poi trattando la polvere con acido cloridrico; ottenni così del materiale abbastanza puro, come lo provò l'esame microscopico. Siccome però nella massa stessa del minerale si trova diffusa una minutissima polvere nera, che ritengo essa pure magnetite, non è improbabile che parte del ferro (ferroso e ferrico), determinata nell'analisi quantitativa, sia derivata dalla magnetite. Ad ogni modo, l'analisi di cui riporto i risultati, non è che preliminare e sommaria, essendomi limitato a dosare gli elementi principali, e cioè la silice, il ferro ferroso e ferrico ed il bario, riserbandomi di fare un'analisi più minuta, con dosaggio, se sarà possibile, anche degli altri elementi, quando potrò disporre di una maggiore quantità di materiale. I risultati dell'analisi sono esposti in I:

	I	II
Si O ₂	36,56	37,53
Fe ₂ O ₃	21,54	19,88
Fe O	4,47	4,47
Ba O	37,32	38,12
	<u>99,89</u>	

I rapporti fra gli equivalenti molecolari dei diversi ossidi sono i seguenti:

$$\text{Si O}_2 : \text{Fe}_2 \text{O}_3 : \text{Fe O} : \text{Ba O} = 0,605 : 0,134 : 0,062 : 0,243$$

da cui si ricava:



e quindi la formola bruta:



la quale può essere interpretata come un sale basico di un polimero dell'acido metasilicico e cioè:



In II è riportata la composizione centesimale corrispondente, la quale non differisce molto da quella presentata dal minerale di Candoglia.

Dalla descrizione, sebbene incompleta, del minerale, risulta in modo sicuro che effettivamente trattasi di una nuova specie, per la quale, soddisfacendo al vivo desiderio espressomi dal prof. Brugnatelli, propongo il nome di *Taramellite*, in omaggio al nostro illustre maestro prof. Taramelli, che con tanta scienza ed amore si occupò della geologia italiana ed in modo speciale di quella delle nostre Alpi.

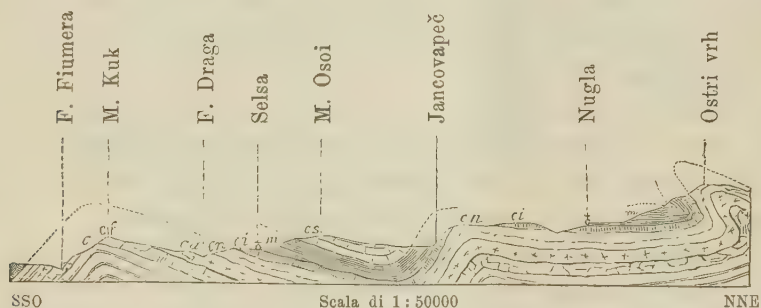
Prima di chiudere questo breve lavoro, non credo inopportuno far notare come il calcare di Candoglia si presenti con una *facies* mineralogica speciale per diversi caratteri, ma soprattutto per la grande abbondanza del bario. Ciò è dimostrato dalla notevole diffusione della paracelsiana: diffusione così evidente, che fa meraviglia come sia sfuggita al Traverso e specialmente al Lindemann; l'attuale scoperta della *Taramellite*, che, come abbiamo visto, contiene più del 37 per cento di Ba O, conferma pienamente quanto più sopra ho detto.

Geologia. — *L'eocene dei dintorni di Rozzo in Istria.* Nota di A. R. TONIOLO, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

I dintorni di Rozzo, presso Pingente in Istria, si presentano assai interessanti per l'affiorare della serie eocenica e per la ricchezza dei fossili contenuti nei vari terreni.

Per due anni consecutivi mi occupai, per consiglio del prof. Carlo De Stefani, dello studio stratigrafico e paleontologico di quella regione, ultimo lembo della sinclinale di Trieste, percorrendo la zona longitudinalmente dal bordo più meridionale dell'altipiano della Ciceria ai torrenti Fiumera e Quieto, e trasversalmente da Pingente al M. Maggiore.

La tectonica della regione consta, come già aveva descritto nelle linee generali lo Stache ⁽¹⁾ e aveva riconosciuto in una sua visita anche il De



SPIEGAZIONE DEI SEGNI. — *c*) Creta superiore; *cf*) strati di Cosina e calcare compatto; *ca*) calcare ad assiline ed alveoline; *cn*) calcare nummulitico; *ci*) calcare marnoso fossilifero inferiore; *m*) marna poco compatta priva di fossili; *cs*) marna superiore a banchi conglomeratici.

(Cfr. i profili 8 e 9 della tav. I dello Stache: *Die Eocängebiete von Innerkrein und Istrien*, op. cit., ed il profilo di Fr. Manek: *Die Fundorte von Eocänfossilien bei Rozzo*, op. cit., pag. 221).

Stefani, di pieghe strette, talora rovesciate, parallele all'asse della sinclinale triestina, nelle quali non si osservano affatto quelle discordanze fra i vari terreni, che il Manek ha creduto di ritrovarvi ⁽²⁾.

⁽¹⁾ G. Stache, *Die Eocängebiete in Innerkrein und Istrien* (Jahrb. der k. k. geol. Reichsanst. Bd. XIV, h. I, 1864); Id., *Die liburnische Stufe* (Abhandl. der k. k. geol. Reichsanst. Bd. 88, 1889).

⁽²⁾ F. Manek, *Die Fundorte von Eocänfossilien bei Rozzo unweit Pingente (Istrien)*. (Verhandl. der k. k. geol. Reichsanst. 1905, n. 10) profilo a pag. 221.

Nei dintorni di Rozzo affiorano le formazioni mesozoiche e cenozoiche: le prime sono rappresentate soltanto dai più recenti terreni della Creta, le seconde dall'Eocene, che mostra vari livelli successivi (¹).

• CRETA SUPERIORE.

Questa formazione è data da un calcare compatto, ceroide, talora roseo o giallognolo, scarso di fossili, che, nella regione da me percorsa, affiora nelle cime più alte dell'altipiano della Ciceria, e per breve estensione al M. Kuk presso Pinguente, dove è piegato ad anticlinale. Lo Stache (op. cit.) lo riferisce alla Creta superiore.

FORMAZIONI EOCENICHE.

Nella zona da me studiata, l'Eocene presenta i seguenti livelli:

I. *Strati di Cosina*. — Questa formazione salmastra, che in gran parte dell'Istria segue la Creta, si trova qui limitata all'estremo limite NO del M. Kuk, dove, sotto la ripida cascata del torrente Draga, affiorano alcuni banconi di calcare scuro sopra i quali seguono altri calcari più chiari, nei quali non distinsi tracce di fossili.

II. *Calcare compatto*. — Più ad oriente invece, alla base del M. Osoi, alcuni banchi assai potenti di calcare compatto, rosato o giallognolo, mostrano tracce di foraminiferi e lamellibranchi, ma non potei raccogliere nessun esemplare determinabile a causa della durezza della roccia.

III. *Calcare ad Assiline ed Alveoline*. — Alle formazioni precedenti segue un calcare bianco a stratificazione incerta, zeppo di Assiline ed Alveoline. Esso è assai diffuso sui due lati della sinclinale, sicchè potei raccoglierne numerosi campioni. La sua fauna non fu ancora completamente studiata, ma, da un primo esame di essa, si può scorgere come le assiline siano in prevalenza quasi assoluta colle seguenti specie:

Assilina exponens D'Arch.

” ” var. *granulosa* D'Arch.

” *mamillata* D'Arch.

” *subspira* De la H.

Fra le alveoline, meno numerose, è l'*Alveolina elongata* d'Orb.

(¹) È mio dovere di ringraziare pubblicamente il prof. C. De Stefani e l'Ufficio di Presidenza della R. Accademia dei Lincei, che volle anche materialmente sussidiarmi in queste mie ricerche, nonchè la dott. M. Ravagli, che gentilmente si assunse lo studio dei foraminiferi da me raccolti, e i colleghi G. Canestrelli e G. Stefanini che mi aiutarono nella determinazione di alcune forme dubbie.

Molto rare, anche per il numero degli individui, sono le nummuliti, delle quali furono riconosciute le seguenti specie:

Nummulites (*Paronea*) *Ramondi* Defr.
" (*Laharpeia*) *laevigata* Lam.
" " *Lamarcki* d'Arch.

La presenza di queste specie di foraminifere, quali l'*A. exponens* e *A. mamillata* e le nummuliti *Laharpeia laevigata* e *Lamarcki*, caratteristiche dei livelli inferiori del luteziano, mostrano, con sufficiente probabilità, come questo calcare possa venire assegnato al *Luteziano inferiore*.

IV. *Calcare nummulitico*. — Il calcare ad assiline, nella sua parte superiore, passa lentamente e senza interruzione ad un calcare bianco grigiastro, e struttura arenacea, di grande potenza, che affiora quasi dovunque e specialmente sui ripiani della Ciceria e al grande dosso di M. Gradeč, verso Bernobichi.

Questo calcare, a superficie brulla e corrosa da formazioni carsiche, è denominata dal Manek ⁽¹⁾. *Hauptnummulitenkalk, mit Orbitulites complanata* Lam.; nello studio dei foraminiferi che esso contiene, non fu trovato che un solo frammento, e di dubbia determinazione, di *Orbitulites*; e sono pure assai rare la assiline della specie *A. mamillata* d'Arch., mentre abbondano, per il gran numero d'individui, le nummuliti:

Paronea Ramondi Defr.
Laharpeia laevigata Lam.
" *Lamarcki* d'Arch.

Anche qui, la presenza di quest'ultima coppia di nummuliti e della *A. mamillata*, mostra già abbastanza, come questo calcare possa pure venire assegnato al *luteziano inferiore*, come aveva già fatto lo Schubert ⁽²⁾ per quello corrispondente dalla Dalmazia del nord.

V. *Calcare marnoso fossilifero inferiore*. — Questa formazione, poco potente, spesso a tipo conglomeratico, riposa direttamente sul calcare nummulitico, e fu detta anche dei *Krabbenschichten*, a causa del gran numero di cro stacei che essa contiene. La sua ricca fauna era stata, fino ad ora, solo in parte raccolta e studiata, mentre io potei, in numerose località, quali Jančovapeč, Buliavač, Slapač, Zulič, Puschi, Glestonca, Vragna, ecc., raccogliere oltre una settantina di specie, di cui ecco la lista:

⁽¹⁾ F. Manek, *Neue Fundorte von Eocänfossilien bei Rozzo* (Verhandl. der. k. k. geol. Reichsanst. 1905, n. 16) pag. 351.

⁽²⁾ R. J. Schubert, *Zur Stratigraphie des istrisch-norddalmatinischen Mittel-eocäns*. (Jahrb. der k. k. geol. Reichsanst. Bd. LV, h. I, 1905) pag. 153.

- FORAMINIFERA. — *Nummulites* (*Paronea*) *Tchihatcheffi* D'Arch.
 " " *complanata* Lam.
 " " *latispira* Menegh.
 " " *distans* Desh.
 " " *Ramondi* Defr.
 " " *subeocenica* Prever.
 " " *subirregularis* De la H.
 " " *venosus* Fich. et Moll.
 " (*Gümbelia*) *lenticularis* et Moll.
 " " " var. *granulata* De la H.
 " " *aturica* Joly et Leym.
 " (*Laharpeia*) *Lamarcki* D'Arch.
 Assilina *exponens* D'Arch.
 Orhtophragmina sp.
- COELENTERATA. — *Astraeopora* sp.
 Pattalophyllia cfr. *subinflata* D'Arch.
 Trochosmilia sp.
 Parasmilia *cornuta* Heim.
 Flabellum sp.
- ECHINOIDEA. — *Coptosoma* *atacicum* Cott.
 Conoclypeus *conoideus* Lam.
 Echinolampas cfr. *subs similis* D'Arch.
 " sp.
 Opissaster cfr. *Covazii* Tarm.).
 Cyclaster n. sp.
 " *oblongus* Dam.
 Brissopsis n. sp.
 Schizaster *Postalensis* Bitt.
 " sp.
 Pericosmus *spatangoides* Desh.
 Macropneustes sp.
- CEPHALOPODA. — *Nautilus* *disculus* Desh.
 " cfr. *Lamarcki* Desh.
- GASTEROPODA. — *Pleurotomaria* *Lamarcki* May.
 Scalaria *Barrandei* Desh.
 Cerithium sp.
 Rimella *laevis* (Bell.)
 Cypraea *inflata* Lam.
 Pirula cfr. *gradata* Vin.
- PALECYPODA. — *Gryphaea* cfr. *globosa* Sow.
 Spondylus *bifrons* Mstr.
 " *paucispinatus* Bell.

PALEOCYPODA. — *Spondylus* (?) *sesquispinatus* Vin.

" *cisalpinius* Bronn.

" n. sp.

Lima n. sp.

Pecten Tchihatcheffi D'Arch.

" sp.

Vulsella falcata Mrs.

Mytilus sp.

Crassatella parisiensis D'Orb.

Chama bosniaca Opp.

Lucina sp.

Cardium galaticum D'Arch.

" cfr. *breve* Frausch.

" sp.

Cytherea porrecta Kön.

" *incrassata* Sow.

Cytherea cfr. *brevis* Fuchs.

Homomya declivis (Mich.)

" *affinis* (Bell.)

" sp.

Thracia Bellardi Picht.

VERMES. — *Rotularia spirulea* Lam.

CRUSTACEA. — *Harpactocarcinus quadrilobatus* Desm.

" *punctulatus* Desm.

" *Souwerbiei* Edw.

VERTEBRATA. — *Carcharodon subserratus* Ag.

Odontaspis contortidens Ag.

Oxyrhina Desori Ag.

Chelonia sp.

Dall'elenco surriferito si può osservare come il maggior numero delle specie spetti all'Eocene medio (*Luteziano*) e sopra 70 forme di questo livello, comprese anche le specie nuove ed indeterminate, ben 22 furono ritrovate nel vicentino a S. Giovanni Ilarione o in località vicine di età corrispondente. Se si nota poi, che altre 7 sono proprio del Parisiano di Einsiedeln, 10 della Mortola e Palarea e 7 del Kressebberg, località queste che sono considerate come sincrone al piano di S. Giovanni Ilarione, si vede che a questo livello appartengono attorno a 50 specie. Delle specie sunnominate assai rare sono le specie comuni all'eocene dalmatino, illustrato dallo Schubert (¹), e a quello friulano. Inoltre, mentre i fossili dei miei terreni mostrano

(¹) Op. cit., pag. 167.

una spiccata diversità di facies con i depositi dei Ponti di Bribir illustrati dal Dainelli ⁽¹⁾, assai notevoli si presentano invece le analogie coi classici depositi dell'Eocene medio della regione extralpina, ed anche colla serie del *calcare grossolano* del bacino di Parigi; soprattutto considerando la grande distanza che separa le due regioni, e le condizioni diverse d'ambiente alle quali doveva esser sottoposto il mare eocenico del nord d'Europa.

Non mancano pure specie comuni ai piani dell'Eocene superiore e dell'Oligocene; ma ciò è dovuto in gran parte a specie già conosciute come comuni tanto all'Eocene medio come al superiore, e solo alcuni pochi individui, furono da me attribuiti a specie, che nel vicentino sono proprie di età più giovani, ma che però furono già citate in piani corrispondenti a S. Giovanni Ilarione, in altre regioni non italiane.

Così si dica dell'*Echinolampas subsimilis* del tongriano di Cornedo e Possagno, citato anche dal Parisiano di Biarritz e nell'Eocene istriano di Gherdosella e Pzum di Pinguente; lo *Spondylus bifrons* Mstr. del Priaboniano dei Berici e del Tongriano di Brendola, Grancona e del Piemonte, che fu trovato però anche nel Parisiano di Einsiedeln (Mayer); lo *Sp. cisalpinus* Bronn. del Tongriano di Bocca di Ziesa e dell'Oligocene di Castalgomberto e Montecchio Maggiore, raccolto pure nel Luteziano della Palarea (Bellardi); la *Thracia Bellardi* Picht. del Tongriano del Piemonte, citata però alla Palarea (Bellardi), ad Einsiedeln (Mayer), e Kressemberg (Fuchs); da ultimo la *Cytherea incrassata* Sow. dell'Oligocene inferiore di Laverda, Bocca d'oro di Schio e del Miocene inferiore, descritta alla Palarea dal Bellardi.

Del resto, la presenza fra le Nummuliti della coppia *Gümbelia aturica-lenticularis*, e dell'altra *Paronea Tchihatcheffi-complanata*, insieme a numerosi individui di *P. latispira*, mostra come questi terreni rappresentino il Luteziano più tipico, e la loro equivalenza coi corrispondenti depositi dell'Appennino e dei dintorni di Firenze.

VI. *Marna poco compatta priva di fossili*. — Al di sopra del calcare conglomeratico del piano precedente, si stende immediatamente, separato però da un limite ben netto, un deposito di grande potenza di marna, talora argillosa, che va facendosi sempre più arenacea nella parte superiore, ed occupa la parte centrale della sinclinale triestina, formando le falde dei poggi verdeggianti, che si trovano ad occidente di Rozzo e del M. Gradeč. Essa si ritrova pure, fortemente ristretta e contorta, fra la piega rovesciata pedementana lungo la Ciceria; ma dovunque si mostra poverissima di fossili, se si toglie qualche traccia di alghe e fucoidi, e, nella sua parte inferiore,

(1) G. Dainelli, *La fauna eocenica di Bribir in Dalmazia* (Palaeontolgr. italica, vol. XI-XII. Pisa 1904-05) pag. 158-162.

qualche dente di pesce delle seguenti specie identificate:

Carcharodon subseratus Ag.

Odontaspis contortidens Ag.

Oxyrhina Desori Ag.

VII. *Marna superiore a banchi conglomeratici*. — Nella parte superiore della marna sopra citata, si passa lentamente e senza netto distacco ad una marna friabile, arenacea, intercalata con alcuni grossi banconi di brecciola, la quale domina le vette delle colline, al limite della sinclinale di Pisino.

Questo terreno è ricchissimo di fossili, specialmente di nummuliti, che si trovano sciolte alla superficie in numero così stragrande, da formare talora quasi la totalità del terreno superficiale.

Ecco l'elenco delle specie raccolte:

FORAMINIFERA. — *Nummulites (Paronea) Tchihatcheffi* D'Arch.

" " *complanata* Lam.

" " *latispira* Menegh.

" " *distans* Desh.

Nummulites (Paronea) Guettardi D'Arch.

" " *venosus* Fich. et Moll.

" " *Montis Fracti* Kaufm.

" " *Heberti* D'Arch.

" " cfr. *discorbina* Schloth.

" " *sub-eocenica* Prever.

" " *Melii* Tell.

" " *sub-Melii* Tell.

" (*Gümbelia*) *lenticularis* Fich. et Moll.

" " " var. *granulata* De la H.

" " " var. *obsoleta* De la H.

" " *aturica* Joly et Leym.

" (*Laharpeia*) *Lamarcki* D'Arch.

" " *italica* Tell.

" " *laevigata* Lam.

" " *Brognarti* D'Arch.

" " *Puschi* D'Arch.

Assilina Leymeryei D'Arch.

" *sp.*

Orthophragmina dispansa Sow.

" *ephippium* Sow.

" *Marthae* Schlumb.

" *stellata* D'Arch.

COELENTERATA. — *Pattalophyllia ciclolitoides* Micht.

ECHINOIDEA. — *Cidaris subularis* D'Arch.

” *Oosteri* Laub.

Cyphosoma SP.

Echinantus cfr. *Wrighti* Cott.

Schizaster Archiaci Cott.

Prenaster alpinus Des.

BRIOZOA. — *Cellepora* sp.

GASTEROPODA. — *Pleurotomaria Lamarcki* May.

Cerithium sp.

Terebellum fusiforme Lam.

Xenofera sp.

PALECIPODA. — *Ostrea cucullaris* Lam.

Pecten Tchihatcheffi D'Arch.

” *biarritzensis* D'Arch.

Lucina sp.

VERMES. — *Rotularia spirulea* Lam.

CRUSTACEA. — *Calappa* sp.

Come si vede, il numero dei fossili è in questi strati minore di quello del calcare marnoso più profondo; tuttavia delle 44 specie indicate più della metà appartengono alle foraminifere.

La presenza della *N. Gumbelia aturica* Joly et Leym., che si trova abbondantissima insieme a numerosissimi individui delle coppie *Paronea Tchihatcheffi-complanata*, nonchè *P. latispira-distans* e *P. venosus-Montis Fracti*, dicono di per sè già chiaramente, che in questa zona ci troviamo ancora nel *Luteziano*, come del resto aveva convenuto lo Schubert, per i terreni corrispondenti della Dalmazia del Nord⁽¹⁾. Però, la presenza delle specie quali: *P. Guettardi*, *P. Heberti* e *P. discorbina*, insieme ad alcune altre, che mancavano negli strati inferiori, dinotano già per questi terreni una età più giovane, sebbene non manchi qualche rarissimo esemplare di *Laharpeia Lamarcki* D'Arch. o più comuni di *L. Laevigata* Lam. proprie di terreni più vecchi.

Del resto, se ciò non bastasse, ben 13 delle specie fossili citate furono raccolte a S. Giovanni Ilarione ed altre 8 in località corrispondenti per l'età, cioè Einsiedeln, Biarritz e Nizza; benchè vi siano 8 specie comuni anche a piani superiori, quali il Bartoniano e il Priaboniano.

Nei dintorni di Rozzo manca il livello più alto della successione stratigrafica che, in altre località delle sinclinali di Trieste e Pisino, si presenta spiccatamente con facies di *Flysch*.

(¹) Op. cit., pag. 166.

CONCLUSIONI.

I livelli dell'eocene, che affiorano nei dintorni di Rozzo, cioè nella parte estrema della sinclinale di Trieste, sono dunque in numero di sette, come erano stati già distinti, nelle linee generali, dallo Stache ⁽¹⁾ e corrispondono, con molta approssimazione, a quelli della Dalmazia del nord ⁽²⁾.

Di questi livelli, il *calcare compatto* (liv. II) insieme agli *strati di Cosina* (liv. I) potrebbero riferirsi all'*Ipresiano*; però, data la piccola zona di affioramento di questi terreni e la scarshezza e cattiva conservazione dei loro fossili, non posso affermare ciò con sicurezza.

Con maggiore probabilità invece, il *calcare ad assiline ed alveoline* (liv. III) e il *calcare nummulitico* (liv. IV), per la presenza in ambedue della *A. exponens* e *A. mamillata*, insieme alle nummuliti *laevigata* e *Lamarcki*, possono ritenersi appartenere al *Luteziano inferiore*.

Dalla successione stratigrafica dei terreni, non credo che, in questa parte della sinclinale di Trieste, il calcare a *N. laevigata-Lamarcki* a cui si associano in gran numero le assiline (liv. III) possa attribuirsi al *Luteziano medio*, come ritengono il De Stefani e il Martelli per i dintorni di Metkovich in Dalmazia ⁽³⁾; trovandosi questo piano nettamente caratteristico soltanto nel *calcare marnoso fossilifero inferiore* a *N. Tchihatcheffi-complanata* e a fauna di S. Giovanni Ilarione (liv. V). A questo livello però, sono scarsissimi i rappresentanti di una fauna salmastra a tipo di Roncà, che fu trovata invece abbondantissima, dal Frauscher e dal De Stefani a Bribir in Croazia, ritengo quindi giusto quello che scrisse il De Stefani ⁽⁴⁾, che le varie facies, in località diverse della Dalmazia e dell'Istria, con faune spesso molto svariate, siano talora equivalenti, piuttosto che successive.

Invece, non convengo collo Schubert ⁽⁵⁾ nel ritenere questo calcare marnoso fossilifero inferiore (liv. V), quale parte inferiore del Luteziano superiore, ma bensì credo esso formi proprio il Luteziano medio caratteristico; non solo per la sua fauna, ma anche per la successione litologica, la quale mostra come nettamente diversi e senza graduale passaggio da questo, siano i depositi del livello superiore (VI) affatto privi di fossili.

(1) *Die Eocaengebiete in Innerkrein und Istrien* (op. cit.), pag. 79.

(2) Cfr. il quadro comparativo dei terreni, nel lavoro dello Schubert citato, a p. 188.

(3) C. De Stefani e A. Martelli, *I terreni eocenici dei dintorni di Metkovich in Dalmazia ed Erzegovina*. (Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XI, serie 5^a, fasc. 4^o, 1902), pag. 117.

(4) C. De Stefani, *Su alcuni terreni eocenici della Dalmazia*. (Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. VIII, serie 5^a, fasc. 12^o, 1904), pag. 569.

(5) Vedi opera citata, quadro comparativo dei terreni a pag. 188.

Il VII° ed ultimo livello, che compare nei dintorni di Rozzo, appartiene forse ancora all'*Eocene medio*; però la presenza, nella sua fauna, di forme abbastanza numerose proprie del Priaboniano o del Bartoniano, mostra come siamo già nei *livelli più alti del Luteziano*, e come questi depositi siano quasi di transizione, fra l'Eocene medio e la superiore formazione del *Flysch*, assai sviluppata nella vicina sinclinale di Pisino.

Chimica — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (¹).
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

I.

Per gli studiosi della chimica inorganica è non meno importante della ricerca di nuove serie di composti, lo studio di certi gruppi di sostanze di cui non si sa ancora quali devano considerarsi come composti definiti, e quali altre non siano che miscugli.

Senza tener conto dei numerosi sali complessi dalle formole più complicate ed inverosimili, a questi composti, diremo così, sospetti, danno largo contributo i sali basici.

La loro poca attitudine a venire purificati per ricristallizzazione, la tendenza a formarsi insieme ad altre combinazioni, dalle quali difficilmente possono venire separati, nonchè molte altre circostanze, rendono spesso i soliti metodi chimici poco adatti a verificare quali di questi sali siano combinazioni vere e proprie. Fortunatamente i metodi fisici, e specialmente la regola delle fasi applicata all'equilibrio tra la base e l'acido nella fase solida e nella soluzione satura, offrono il mezzo di risolvere indirettamente il problema. Questo metodo, che sarà descritto più innanzi, aveva già dato buoni risultati in altri casi; la speranza di poterlo applicare anche allo studio dei nitriti di piombo ha dato origine al presente studio. Un rapido sguardo alla storia di questi composti mostra infatti che i metodi chimici fino ad ora usati ben poca luce hanno gettato sulla questione, che appare anzi sempre più intricata, essendo cresciuto per opera di ogni nuovo sperimentatore il numero dei presunti composti del piombo con l'acido nitroso, insieme al sospetto che solo poche delle formole ad essi attribuite corrispondano a composti definiti.

Queste combinazioni del piombo con l'acido nitroso si formano quando si fa agire il piombo metallico sulla soluzione di nitrato di piombo — una reazione che fu osservata per la prima volta dal Proust sul principio dello scorso secolo —. Il Proust credette però che il sale giallo così ottenuto

(¹) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

contenesse il piombo in un grado inferiore di ossidazione ed il Thomson ⁽¹⁾ pensò si trattasse di un nitrato basico di piombo.

Nel 1812 Berzelius ⁽²⁾ e Chevreul ⁽³⁾ quasi contemporaneamente si accorsero che nella reazione il nitrato viene dal piombo ridotto a nitrito. I due valenti chimici non erano però d'accordo sulla natura dei sali risultanti dalla reazione.

Il Berzelius credette aver ottenuto due nitriti basici, uno al *massimo* con quantità di base doppia dell'altro (*al minimo*) ed un nitrito giallo ottaedrico neutro.

Chevreul invece ottenne due nitriti che solo apparentemente, per alcuni dati analitici, si avvicinavano a quelli di Berzelius. Egli dimostrò che quello al minimo di Berzelius non era un nitrito ma un nitrato-nitrito, e che pure un nitrato-nitrito doveva essere quello da lui ritenuto nitrito neutro. Peligot ⁽⁴⁾ riprendendo lo studio dell'azione del piombo sulle soluzioni di nitrato di piombo non confermò completamente nè i risultati di Berzelius nè quelli di Chevreul, egli trovò che si formano tre sali, due *iponitrati*, $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $7\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ed il sale rosa $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, un nitrito basico già ottenuto da Chevreul adoperando un eccesso di piombo. Da questo poi — scomponendone la soluzione con CO_2 — preparò pure il nitrito neutro, che era probabilmente il sale $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ottenuto poi da Lang, e prima da Chevreul in soluzione. Il Peligot era giunto a risultati più sicuri dei suoi predecessori, perchè per primo aveva potuto direttamente determinare il grado di ossidazione dell'azoto e l'azoto totale in questi composti. Ma non questa soltanto era la causa della discordanza tra i diversi sperimentatori; più che tutto vi contribuiva la facilità con cui si formano in questa reazione sostanze poco solubili contenenti PbO , N_2O_3 , N_2O_5 , e H_2O nelle più diverse proporzioni a seconda della concentrazione della soluzione, della quantità del piombo messo a reagire, della temperatura ecc.

Ed infatti Bromeis ⁽⁵⁾ riprendendo lo studio di questi sali ne portò il numero ad 8 N. v. Lorenz ⁽⁶⁾ a 15, e più recentemente il Peters ⁽⁷⁾ a 28!

Volendo escludere da questo numero i nitrati-nitriti, il cui studio si presenta complicato per il forte numero dei componenti, restano i sette seguenti nitriti citati nella letteratura; $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (Bromeis); $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{PbO}$ (Peters, Bromeis); $\text{Pb}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 20\text{PbO}$

(1) *Système de Chimie*.

(2) *Gilb. Ann.*, 40, 186; 46, 157; *Ann. de Chimie*, T. 83, 1812, pag. 5.

(3) *Ann. de Chimie*, 83, 1812, pag. 67 e ib. 84, 1812, pag. 5.

(4) *Ann. de Chimie et physique* [3] 2, pag. 87 (1841).

(5) *Ann. Chem. Pharm.*, 72, 38.

(6) *Wien Akad. Ber.* (2 Abt.) 24, 1133.

(7) *Zft. f. anorg. Chemie*, Bd. 11, pag. 116 (1896).

(Lorenz); $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$; $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$ (Peters); $4 \cdot \text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Chevreul, Peligot, Bromeis, Lorenz, Berzelius?).

Che sia poco probabile che tutti questi nitriti siano composti definiti è facile vedere.

Il Peters, l'ultimo che sottopose ad un esame critico questi composti, cercò di ricondurre tanto i nitrati-nitriti che i nitriti di piombo a pochi tipi semplici, ammettendo che gli altri siano miscugli isomorfi. Con quale fondato criterio egli ammetta però che dei nitriti basici citati soltanto i seguenti: $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{PbO}$; $\text{Pb}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbO}$ devano considerarsi come combinazioni definite, non risulta dalla sua Memoria.

In questa distinzione egli non può essere stato guidato che dal buon senso, secondo cui le formole più semplici sono anche le più probabili e dal fatto che per combinazione di queste formole in diversi rapporti si possono riprodurre quasi tutte le altre più complesse.

Un criterio sicuro manca dunque, e qui si è cercato di ritrovarlo col metodo fisico sopra ricordato. Nel corso di queste esperienze si è dovuto però estendere lo studio alla preparazione ed alle proprietà dei varî nitriti di piombo e si cercò di completarlo con qualche ricerca sulle combinazioni complesse del piombo con gli acidi nitroso e nitrico.

II. — METODI ANALITICI.

Senza ripetere caso per caso il procedimento usato nelle analisi ne diamo qui un breve resoconto.

Il piombo veniva determinato allo stato di ossido per calcinazione dei sali, quando questi contenevano soltanto altri elementi, che si potevano eliminare scaldando al rosso. Qualche volta però anche in questi casi, e sempre quando oltre al piombo erano presenti elementi non volatili, come il potassico per es., si faceva la determinazione elettrolitica, precipitando all'anodo il perossido dalla soluzione nitrica a freddo, secondo le indicazioni del Treadwell (¹).

La determinazione dell'acido nitroso presentò qualche difficoltà e dopo parecchie prove si adottò, come il più esatto, il metodo di Raschig (²) il quale consiste nell'aggiungere alla soluzione di nitrito un volume noto di soluzione titolata di permanganato, acidificare poscia con acido solforico, scaldare e rititolare l'eccesso di permanganato mediante soluzione titolata di iposolfito, previa aggiunta di ioduro potassico, che discioglie il biossido di manganese formato nella reazione e mette in libertà da questo e dal rimanente permanganato l'iodo. Naturalmente, trattandosi di sali di piombo, quest'ultimo veniva

(¹) Trattato di Chimica analitica, II vol., pag. 32. F. Vallardi, Milano.

(²) Ber., 38, pag. 3911, 1905.

precedentemente eliminato per trattamento della soluzione del composto con carbonato sodico e riscaldando fino all'ebollizione. Se il sale era poco solubile lo si scioglieva in idrato sodico e dalla soluzione veniva precipitato il piombo con una corrente di anidride carbonica.

Le soluzioni così ottenute venivano portate a volume noto, insieme al precipitato di carbonato di piombo, ed il nitrito si determinava in una parte aliquota del liquido filtrato.

In queste determinazioni trovò conveniente di fare alcune prove con soluzioni di carbonato sodico alle quali si facevano subire gli stessi trattamenti (filtrazione, aggiunta di determinati volumi di soluzione KMnO_4 , acidificazione, riscaldamento, aggiunta di ioduro potassico) come nel caso della determinazione del nitrito. Si determinava poi con iposolfito quanto iodo era stato messo in libertà dal permanganato. Ripetendo poi l'operazione in presenza di nitrito e dopo aggiunta della stessa quantità di permanganato, bastava conoscere il titolo esatto dell'iposolfito, per determinare la quantità di N_2O_3 contenuta nella soluzione; ed era così evitato l'errore, da noi osservato, e dovuto alla piccola quantità di permanganato consumata dalle impurezze dei diversi liquidi aggiunti durante l'operazione.

L'azoto nitrico si determinava per differenza tra quello nitroso e l'azoto totale. Quest'ultimo veniva dosato sciogliendo una quantità pesata di nitrito in 35 cm^3 di NaOH al 30 %, diluendo a 175 cm^3 con acqua e 5 cm^3 di alcool, aggiungendo 2-3 gr. di lega di Devarda e distillando l'ammoniaca formata.

L'acido dal quale si faceva assorbire l'ammoniaca era H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ n e veniva poi rititolato con NaOH pure $\frac{1}{2}$ n.

L'apparecchio usato era simile a quello descritto dal Treadwell (¹), con la sola modificazione che nel tubo, attraverso il quale distillavano i vapori, venne inserito un refrigerante ed una bolla, la quale ultima aveva lo scopo di trattenere l'alcali, che altrimenti passava in piccola quantità trascinato dalla corrente d'aria, che da ultimo si fa attraversare l'apparecchio.

Qualche volta, invece che titolare l'ammoniaca, la si dosava pesando il cloroplatinato formato.

III. NITRITO NEUTRO DI PIOMBO.

1) *Preparazione.* — Berzelius (²) aveva creduto di aver ottenuto il nitrito neutro di piombo mescolando una soluzione di *sottonitrito* (che in realtà era nitrato e nitrito basico) con H_2SO_4 tanto da far depositare la metà del piombo. La soluzione evaporata al sole diede cristalli ottaedrici giallimone con 70 % di PbO che con l'acqua si scomponevano in nitrato e sotto-

(¹) Trattato di chimica analitica, II vol., pag. 351. Francesco Vallardi, Milano.

(²) Ann. de Chimie, T. 83, p. 5 (1812).

nitrate, che restava indisciolto. Chevreul dimostrò poco dopo ⁽¹⁾ che questo sale ottenuto da Berzelius non poteva essere che un nitrato-nitrito, sia per la proprietà che per il modo di preparazione. Chevreul ⁽²⁾ cercò di preparare il nitrito neutro facendo agire l'anidride carbonica sopra una soluzione del nitrito basico $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dalla quantità di PbCO_3 separato egli calcolò che il sale in soluzione conteneva 27,52 % di acido e 72,48 % di base (calcolato 69,7 % PbO e 30,3 % di acido). La soluzione concentrata a caldo dallo stesso sperimentatore sviluppò vapori nitrosi e per raffreddamento lasciò depositare fogliette gialle del sale basico già preparato dallo stesso Chevreul e contenente 81 % PbO e 19 % di acido. Dalla soluzione lasciata svaporare spontaneamente al sole si separarono pure dei cristalli costituiti di fogliette gialle riunite a stella che però non furono analizzati. Anche la soluzione del nitrito basico con 80 % circa di PbO e 20 % di acido (che probabilmente era un nitrato-nitrito basico) trattata con CO_2 lasciò depositare tanto PbCO_3 che dai calcoli di Chevreul la composizione del sale sciolto doveva essere 28,19 % di acido e 71,81 % di PbO . Le soluzioni di Chevreul contenevano quindi certamente nitrito neutro, misto forse ad una certa quantità di sale basico, ed anche di nitrato di piombo. Lo stesso Chevreul osservava però che il nitrito neutro solido non si potè ottenere, ma che non era da escludere tale possibilità, qualora si potesse « opporsi alle cause che tendono ad impedire la combinazione del nitrito basico di piombo con l'eccesso del suo acido » ossia alla idrolisi, nel linguaggio moderno.

Peligot ⁽³⁾, dice solo che dalla soluzione calda del nitrito basico $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ per azione di CO_2 si può ottenere un liquido giallo, che evaporato nel vuoto dà il nitrito con 1 equivalente di piombo per 1 equiv. di acido nitroso; un sale in prismi gialli molto allungati, molto solubile, e molto alterabile, d'aspetto molto diverso dal nitrato. Analisi di questo sale Peligot non ne dà. Fu analizzato però dal Lang ⁽⁴⁾ il quale lo preparò scomponendo AgNO_2 con PbCl_2 . È secondo quest'ultimo autore un sale cristallino, giallo, facilmente solubile in acqua. L'analisi diede 69,94 % PbO e 23,34 % N_2O_3 . Teorico per $\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 70,32 % PbO 24,00 % N_2O_3 5,68 % H_2O .

Il Nicklès ⁽⁵⁾ asserisce che il nitrito cristallizza in qualsiasi proporzione col nitrato ed in ottaedri come questo, e che quindi è isomorfo con lo stesso, ciò che sarebbe possibile perchè cristallizza con acqua, e, quindi, secondo lui, si avrebbero due formole simili $\text{NO}_4 > \text{PbO}$ $\text{NO}_4 > \text{PbO}$!

⁽¹⁾ Ann. de Chimie, T. 84, p. 5 (1812).

⁽²⁾ Ann. de Chimie, T. 83, p. 67 (1812).

⁽³⁾ Ann. de Chimie [3] 2, pp. 87-100 (1841).

⁽⁴⁾ J. f. pr. Chemie 86, 1862, p. 300.

⁽⁵⁾ J. pr. Chem. 45, 374; J. B. 1847 e 48, p. 385.

Però il Gomès (¹), sotto la direzione del Gerhardt, analizzò il nitrito considerato da Niklès e trovò che la sua composizione corrisponderebbe alla formula $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ciò che dedusse però soltanto dalla determinazione del piombo, dell'azoto e dell'acqua, senza dosare l'azoto nitroso! A quanto ci consta, non risulta siano state fatte altre ricerche su questo composto, e ci sembrò quindi conveniente prepararlo nuovamente, analizzarlo e studiarne le proprietà.

Si è anzi tutto cercato di preparare il nitrito neutro per decomposizione della soluzione calda del sale basico $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con anidride carbonica, ma i cristalli gialli ottenuti dalla soluzione gialla evaporata nel vuoto contenevano 66,04 % di Pb e 17,43 % NO_2 , ossia in essi il rapporto $\text{Pb} : \text{NO}_2 = 1 : 1,19$. Si trattava quindi probabilmente di un nitrato-nitrito e forse anche basico. Si seguì allora un'altra via, e cioè si provò la reazione già proposta dal Lang: $\text{PbCl}_2 + 2\text{AgNO}_2 = \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{AgCl}$. Si mescolarono allo scopo soluzioni di PbCl_2 e AgNO_2 sature a 25° nei volumi calcolati per non avere eccesso nè dell'uno nè dell'altro dei sali reagenti. Non si usarono soluzioni più concentrate, sature a temperatura più elevata, perchè come è noto AgNO_2 si scompone notevolmente già a 30°, e perchè anche il $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ si sapeva essere poco stabile a caldo.

La soluzione filtrata ed addizionata del sale eventualmente in difetto, sino a non avere intorbidimento per aggiunta nè di PbCl_2 nè di AgNO_2 , veniva poscia concentrata. La prima parte di questa operazione si fece eliminando l'acqua in forma di ghiaccio mediante un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale. Conducendo bene l'operazione, e cioè mantenendo il miscuglio frigorifero a — 12° — 15° ed agitando energicamente la soluzione si può separare il ghiaccio puro ed in forma compatta fino a ridurre il volume della soluzione ad $\frac{1}{6}$ circa del primitivo. Una ulteriore concentrazione per congelazione farebbe depositare una parte del sale disciolto insieme al ghiaccio. Il resto della concentrazione fu quindi eseguito in essiccatore sull'acido solforico. Si osservò che non conviene fare il vuoto, perchè anche a pressione ordinaria ed a temperatura ambiente la soluzione si scompone con sviluppo di NO. In seguito alla scomposizione anzi si forma alla superficie un deposito di sale basico, che bisogna di quando in quando eliminare per filtrazione, perchè costituisce un velo che impedisce la evaporazione. Solo quando la soluzione gialla è diventata molto densa cominciano a separarsi cristallini gialli alla superficie, e poi sulle pareti, dei cristalli grandi con facce prismatiche ben formate, di colore giallo-ambra e trasparenti. Questi cristalli furono separati dalle acque madri ed i più belli, scelti meccanicamente, furono posti ad asciugare sopra una piastrina porosa, poscia pestati in pol-

(¹) C. R. 34, p. 187, 1852.

vere, asciugati ancora tra carta ed analizzati. Questo sale I° diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1848 di sostanza diedero gr. 0,1306 di PbO
gr. 0,1546 " " gr. 0,0454 NO₂'

La sostanza conteneva quindi 65,60 % Pb 29,40 % NO₂'; in essa il rapporto Pb:NO₂' era quindi 1:2,014.

In un'altra preparazione, fatta in modo analogo alla precedente, si osservò durante l'evaporazione più forte sviluppo di vapori nitrosi, in causa della temperatura ambiente più elevata. Questa volta alla superficie della soluzione ed intorno alle pareti della capsula s'era formata una crosta gialla-limone granulosa, ed al fondo della capsula una massa cristallina gialla-dorata e trasparente. Quest'ultima, insieme ad alcuni cristalli separati dalla crosta, e dalla poca soluzione sciropposa fu lavata con qualche goccia d'acqua, la quale però produceva scomposizione della sostanza.

Il sale II° così ottenuto fu seccato tra carta e pestato: la polvere gialla-limone risultante fu usata per l'analisi. Lo sviluppo di vapori nitrosi durante la concentrazione, l'odore stesso che mandava il sale solido, ed anche il fatto che trattando con acqua la crosta gialla ed anche i cristalli solo una parte si scioglieva, mentre il resto indisciolto aveva l'aspetto di un sale basico, erano indizî che il sale II° era parzialmente decomposto. In fatti l'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,4015 di sostanza diedero gr. 0,2988 di PbO ossia — 69,08 % Pb
gr. 0,2482 di sostanza diedero gr. 0,0602 di N₂O₃ ossia — 29,35 % NO₂'
gr. 0,3095 di sostanza diedero gr. 0,0748 di N₂O₃ ossia — 29,24 % NO₂'
gr. 0,5315 di sostanza diedero gr. 0,0594 di NH₃ ossia 9,20 % Azoto totale
gr. 0,8946 di sostanza dopo 3 mesi sopra H₂SO₄ pesavano gr. 0,8947 ossia

non perdettero acqua.

Dall'analisi si deducono i rapporti:

$$\text{Pb} : \text{NO}_2' = 1 : 1,906 \quad \text{Pb} : \text{N} = 1 : 1,963$$

Se noi confrontiamo i risultati trovati per i due sali e per quello di Lang con le percentuali calcolate dalle formole seguenti:

	Pb(NO ₂) ₂	Pb(NO ₂) ₂ · H ₂ O	Sale I°	Sale II°	Sale di Lang
% Pb	69,20	65,27	65,60	69,08	64,92
" NO ₂ '	30,80	29,05	29,40	29,29	28,25
" N	9,39	8,86	—	9,20	—
" H ₂ O	—	5,68	5,0 (per diff.)		

vediamo facilmente che il sale primo si avvicinava per la composizione alla formola Pb(NO₂)₂H₂O, e poichè per esso il rapporto Pb:NO₂ = 1:2, le

differenze osservate non sono dovute che alla perdita di una piccola parte dell'acqua, ciò che per altro non permette di dubitare si trattasse dell'idrato $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ per il quale le percentuali dei componenti (29,90 % NO'_2 67,18 % Pb) sono troppo lontane dai valori trovati. Resta quindi confermata l'esistenza dell'idrato $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, già ottenuto da Lang, ma assai impuro, come risulta dai suoi dati analitici.

Il secondo sale analizzato parrebbe dare indizio della esistenza di un sale anidro $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$; noi pensiamo che alla sua formazione abbia potuto contribuire la temperatura più elevata alla quale ha avuto luogo l'evaporazione sull'acido solforico. Questa circostanza ha però anche determinato lo sviluppo di NO in seguito al quale si forma idrato di piombo e nitrato; ecco quindi come si spiega che il sale conteneva 1,5 % in meno di NO_2 , ed anche un po' meno (0,19 %) di azoto totale, nitroso e nitrico. Esso era il nitrito neutro anidro con un piccolo eccesso di PbO e con un po' di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Sulla possibilità di ottenere questo sale anidro puro nulla si può dire per ora. Da questa esperienza risulta intanto che le soluzioni dalle quali si depositano questi nitriti sono tanto instabili che anche evaporandole sull'acido solforico ed a temperatura ambiente difficilmente si può ottenere un sale puro. A ciò contribuisce anche la difficoltà di eliminare le acque madri sciropose, senza lavare con acqua, la quale favorisce la scomposizione. Poichè la decomposizione ha luogo con eliminazione di NO, sarebbe consigliabile di tentare la preparazione del sale puro in atmosfera di ossido d'azoto.

2. *Conducibilità elettrica del nitrito di piombo.* — Considerando la difficoltà di ottenere il nitrito neutro di piombo solido puro si preferì, usare direttamente la soluzione preparata per doppia decomposizione da AgNO_3 e PbCl_2 e concentrata per congelamento del solvente, nel modo più sopra indicato.

Queste soluzioni usate per le determinazioni della conducibilità erano state fatte con acqua ridistillata della conducibilità specifica $2,4 \cdot 10^{-6}$ a 25° .

La prima soluzione studiata conteneva in 20 cm^3 gr. 0,1824 di PbO (da due determinazioni concordanti) era cioè $\frac{1}{12,22} n$ rispetto a $\frac{1}{2} \text{Pb} - 20 \text{ cm}^3$ della stessa soluzione contenevano gr. 0,0751 di NO'_2 . La soluzione era quindi $\frac{1}{12,21} n$ rispetto a NO'_2 . Da questi dati risulta quindi dimostrato che il rapporto $\text{Pb} : \text{NO}'_2$ è 1 : 2, come si richiede per il nitrito neutro puro. Da due serie di determinazioni coincidenti tra loro, e deducendo la conducibilità dell'acqua, si trovarono i seguenti valori delle conducibilità equivalenti A alle corrispondenti diluizioni v (litri) ed a 25° :

$v =$	12,22	24,44	48,88	97,77	195,54	391,07	782,14	1564,29
$A =$	54,09	66,83	80,43	94,27	106,75	117,88	127,19	132,90

Questi valori furono poscia confermati anche dalla determinazione della conducibilità di un'altra soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ che l'analisi dimostrò essere 0,11295 n rispetto a NO_2' e 0,1131 n rispetto a $\frac{1}{2}$ Pb , ossia in media 0,113 n rispetto a $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_2)_2}{2}$. I valori di \mathcal{A} a 25° sono i seguenti:

$v =$	8,25	17,70	35,40	70,80	141,6
$\mathcal{A} =$	48,82	60,90	73,90	87,93	101,46

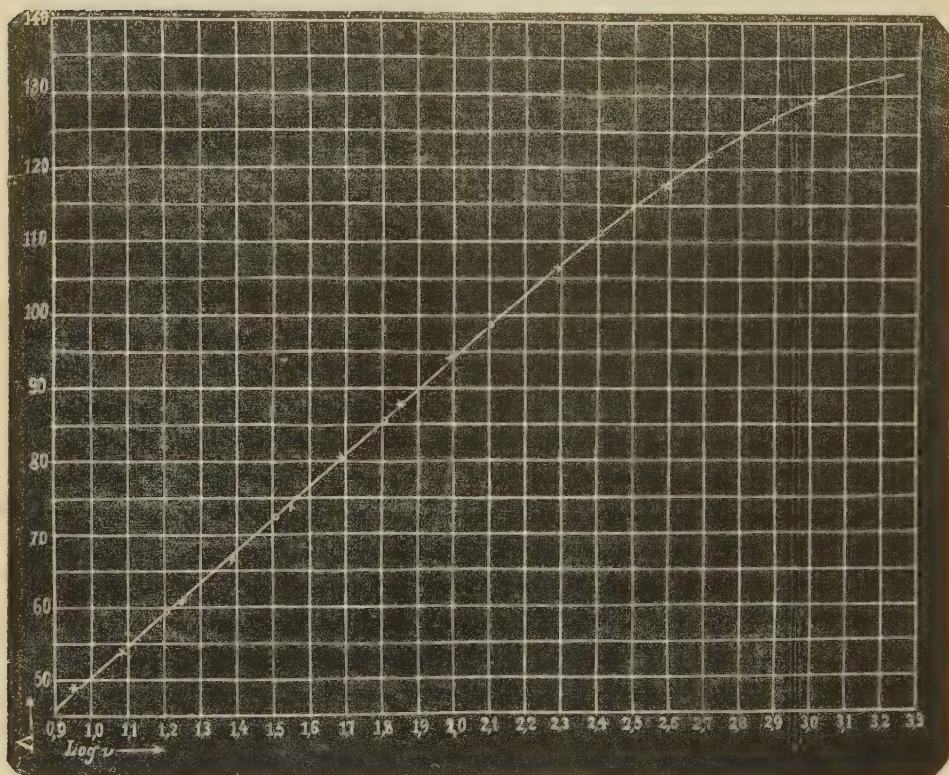


FIG. 1.

Riportando sullo stesso sistema di coordinate i valori delle conducibilità equivalenti come ordinate, ed i logaritmi delle diluizioni come ascisse, i punti corrispondenti alla I^a determinazione segnati con \times danno la curva della figura 1, sulla quale cadono pure quelli * della II^a determinazione.

Dalla curva così ottenuta si deducono facilmente i seguenti valori delle conducibilità equivalenti, indicati sulla curva coi segni \circ per le diluizioni $\frac{1}{16}$ $\frac{1}{32}$ $\frac{1}{64}$ ecc. n .

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\mathcal{A} =$	59,4	72,3	85,5	98,9	111,3	122,1	129,7

Se si confrontano questi valori con quelli già noti del cloruro e del nitrato di piombo alle stesse diluizioni:

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{PbCl}_2 \\ \frac{1}{2} \text{Pb(NO}_3)_2 \end{array} \right.$	99,8	110,8	120,3	129,1	135,5	141,9
	107,9	116,7	123,8	130,3	134,2	135,5

si vede anzitutto che mentre per le più forti concentrazioni la conducibilità del nitrito è assai inferiore a quella corrispondente del cloruro e del nitrato, con l'aumentare della diluizione la conducibilità del nitrito si avvicina a quella degli altri due sali di piombo. Queste relazioni sono messe in evidenza dai valori delle differenze $\Lambda - \Lambda$ relative ai 3 sali:

$$\Lambda - \Lambda \left\{ \begin{array}{l} \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ } 27,6 \\ \text{PbCl}_2 \text{ } 42,1 \\ \text{Pb(NO}_2)_2 \text{ } 57,4 \end{array} \right.$$

1024 32

Questa più forte differenza del nitrito è, almeno in parte, dovuta alla idrolisi. Ed in fatti, per quanto l'acido nitroso non sia eccessivamente debole (esso è circa 20 volte più forte dell'acido acetico, essendo la sua costante di dissociazione $= 4,10^{-4}$ (1)) pure l'idrolisi deve farsi sentire, specialmente a forti diluizioni. Le soluzioni di nitrito neutro presentano infatti reazione acida ed idroliticamente dissociate sono anche le soluzioni dei sali del piombo con acidi molto più forti del nitroso, quali il nitrico ed il cloridrico.

Dai dati più sopra riportati risulta inoltre che, a parità di concentrazione equivalente, e specialmente per le più forti concentrazioni, le conducibilità equivalenti del nitrito di piombo sono molto più basse delle corrispondenti del nitrato e del cloruro. La causa di questo fatto va ricercata nella minore concentrazione degli ioni, poichè le mobilità di NO_2' e di NO_3' non sono molto diverse: $l_{\text{NO}_2}^{25^\circ} = 63$; $l_{\text{NO}_3}^{18^\circ} = 61,8$.

Le cause che possono determinare questa diminuzione del numero di ioni sono di diversa specie. Da un lato è possibile che il sale $\text{Pb(NO}_2)_2$ abbia un grado di dissociazione inferiore a quello del $\text{Pb(NO}_3)_2$ e del PbCl_2 , sempre a parità di concentrazione. E poichè la dissociazione dei sali del tipo PbA_2 ha luogo in due fasi $\text{PbA}_2 \rightarrow (\text{PbA})' + \text{A}'$ e $(\text{PbA})' \rightarrow \text{Pb}'' + \text{A}'$, come fu per es. dimostrato da L. v. Ende (2) per il PbCl_2 , si potrebbe ammettere che la diversità dipenda specialmente dalla maggiore stabilità del complesso $(\text{PbNO}_2)'$. D'altra parte per analogia si può ammettere che anche nella soluzione di $\text{Pb(NO}_2)_2$ si abbiano degli anioni complessi, dello stesso tipo anioni $\text{Ag(NO}_2)_2'$ e $\text{Hg(NO}_2)_4''$, la cui presenza fu dimostrata da Abegg

(1) Schumann, Ber., 33, I, 527; Blanchard, Zft. f. physik. Chemie, 41 (1902), 681.

(2) Zfr. f. anorg. Ch., 26, p. 129 (1901).

e Pick (1) nelle soluzioni dei nitriti di argento e di mercurio. Naturalmente la formazione di complessi di questo genere e la eventuale presenza di altri ancora contenenti diverse molecole di $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, contribuirebbero ad abbassare la conducibilità, sia per la diminuita concentrazione ionica, sia per la formazione di ioni meno mobili. Ammettendo che la differenza tra la conducibilità molecolare del nitrito e del cloruro di piombo sia dovuta alla più forte complessità del nitrito, si arriverebbe però alla conclusione contraria a quella dedotta da Abegg e Pick (2) dalla osservazione che la costante di stabilità dell'ione $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'$ è minore di quella degli ioni corrispondenti $\text{Hg}(\text{A})'_4$ dove $\text{A}' = \text{Cl}' \text{ Br}' \text{ J}'$ e CN' . Secondo la teoria di Abegg e Bodländer l'ione NO_2' sarebbe perciò più elettroaffine del Cl' e quindi dovrebbe avere minore tendenza a dare ioni complessi anche col piombo. Questa contraddizione alla deduzione di Abegg e Pick non sarebbe però isolata, perchè esistono nitriti complessi, i cui corrispondenti cloruri o non sono noti (cobaltinitriti) o sono assai meno stabili (palladonitriti). Se non che la presenza e tanto meno la concentrazione di anioni $\text{Pb}(\text{NO}_2)_n'^{(n-2)}$ o $[\text{n Pb}(\text{NO}_2)_2 \text{NO}_2]'$ non è ancora determinata, nè resta escluso che gli ioni complessi che influenzano prevalentemente la conducibilità siano cationi $[\text{n Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}]''$, simili a quelli già noti dell'argento e del mercurio, la cui stabilità non dipende, almeno direttamente, dalla elettroaffinità dell'anione.

Ad ogni modo non solo la conducibilità, ma anche la colorazione intensamente gialla delle soluzioni di nitrito di piombo sarebbe indizio della presenza di ioni complessi.

Chimica fisiologica. — *Intorno al contegno dell'idrossilamina nell'organismo animale* (3). Nota di R. CIUSA e di R. LUZZATTO (4), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'azione dell'idrossilamina sull'organismo animale è stata oggetto di osservazione da parte di parecchi autori fra i quali ricordiamo in prima linea: Bertoni e Raimondi (5), Lewin (6), Lewin e Goldschmidt, (7), Löw (8), Pasquali (9), ecc.

(1) 34, f. anorg. Ch., 51-1, 1906, Pick-Dissertation-Breslain, 1906.

(2) Zeitschr. anorg. Ch. 51, 1, 1906 e Pick, Dissertation Breslau, 1906.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna, e nell'Istituto Farmacologico dell'Università di Camerino.

(4) Siccome non è facile distinguere nettamente le ricerche eseguite da ciascuno degli AA. così nella disposizione dei nomi si è avuto riguardo soltanto all'ordine alfabetico.

(5) Rend. Ist. Lombardo [2], XV, 122.

(6) Arch. f. Exp. Path. u. Pharmak, 20, 306.

(7) Id. id., 37, 65.

(8) Pfüger's Arch., 35, 516. Cfr. anche Eichhoff: Monatsh. Dermatol., 8, 12, Marpmann. Ph. C., 30, 245.

(9) Bollettino Chimico Farmacologico, 1894, 577.

Secondo Bertonì e Raimondì l'idrossilamina riuscirebbe intensamente tossica per le azioni che esplica sul sangue, nel senso che essa si trasformerebbe, ossidandosi, in acido nitroso, il quale come è ben noto, dà luogo a metaemoglobina e paralizza in questo modo le capacità respiratorie del sangue.

Questa spiegazione è accettata anche dagli altri citati autori, fuorchè dal Löw, il quale spiega in altro modo le azioni tossiche dell'idrossilamina ammettendo che questa sostanza si combini coll'albumina formando un'ossima.

Già leggendo il lavoro di Bertonì e Raimondì a noi sembrò che l'azione dell'idrossilamina sul sangue non si potesse ritenere identica a quella dei nitriti. È ben noto infatti che questi ultimi danno luogo costantemente sia in *vitro*, che introdotti nell'organismo in certa quantità, a metaemoglobina, la quale presenta caratteri spettroscopici assai ben definiti. Infatti il sangue di un animale avvelenato con nitriti od il sangue cui sia stato aggiunto direttamente un nitrito o ferriicianuro od altri veleni che indubbiamente danno luogo a metaemoglobina, presenta due pallide strie che coincidono quasi con quelle dell'ossiemoglobina ed una terza stria pure pallida nella regione del rosso, le cui lunghezze d'onda sono esattamente stabilite. Questo spettro per aggiunta di un agente riduttore $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, SnCl_2 , reattivo di Stockes ecc. si trasforma rapidamente nello spettro dell'emoglobina ridotta. Ora secondo Bertonì e Raimondì aggiungendo solfuro ammonico alla soluzione di sangue trattata col $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ non si modifica affatto lo spettro.

Questa differenza nel comportamento spettroscopico dell'idrossilamina rispetto ai nitriti e le cognizioni che ora si hanno sul suo contegno di fronte agli ossidanti, come pure le sue ben note relazioni con gli altri composti dell'azoto, ci hanno fatto pensare che l'idrossilamina prima di ossidarsi ad acido nitroso potesse passare attraverso la biossiammoniaca, la quale o direttamente o per successive trasformazioni avrebbe potuto produrre tali differenze. Tanto più che gli ora citati autori non riportano alcun dato quantitativo intorno al rapporto tra l'idrossilamina adoperata e l'acido nitroso che si forma; anzi sembrerebbe che le quantità di quest'ultimo fossero assai scarse se per riconoscerlo nel sangue essi hanno dovuto ricorrere ad un metodo speciale e delicato. Inoltre da questo e da altri lavori è facile persuadersi che l'avvelenamento di NH_2OH è ben più grave di quello da nitriti, e ciò abbiamo anche noi molte volte sperimentalmente constatato; ed il Lewin (loc. cit.) che già aveva osservato queste differenze tenta di spiegarle attribuendole al fatto che somministrando l'idrossilamina, l'acido nitroso si forma allo stato nascente.

Nelle nostre esperienze noi ci siamo occupati di determinare in primo luogo la tossicità dell'idrossilamina e di ricercare se nelle urine di animali a cui questa sostanza era stata somministrata per via gastrica od ipodermica, era possibile di dimostrare la presenza dell'idrossilamina stessa o dei suoi

prodotti di ossidazione, rivolgendo particolarmente l'attenzione all'acido nitroso. Contemporaneamente fu studiato spettroscopicamente il sangue di animali avvelenati con idrossilamina.

Dai risultati di un gran numero di esperienze possiamo dire che realmente l'idrossilamina è molto più tossica dei nitriti; così ad esempio conigli del peso di gr. 1500-2000 non sopportano dosi superiori a gr. 0,11 di cloridrato di idrossilamina, dati per via gastrica od ipodermica; mentre a conigli dello stesso peso abbiamo potuto dare sino a gr. 0,60 di nitrito sodico senza che presentassero alcun apparente disturbo. Dopo la somministrazione di cloridrato di idrossilamina l'urina non presenta nulla di anormale se le dosi non superano i 6-7 cgr.; a dosi maggiori compare nell'urina albumina e spessissimo emoglobina ⁽¹⁾. Abbiamo ricercato nell'urina tanto l'idrossilamina quanto l'acido nitroso: l'idrossilamina non venne *mai riscontrata* ⁽²⁾. Per quanto si riferisce all'acido nitroso ci fu dato di riscontrarlo soltanto rarissime volte ed in quantità appena apprezzabili; a questo proposito può darsi che anche le condizioni individuali variabili da animale ad animale, ed anche nello stesso animale a seconda di diverse circostanze, possono influire sulla comparsa o meno dell'acido nitroso. Così ad es. in un caso in cui l'esperienza fu prolungata parecchi giorni somministrando a giorni alterni dosi crescenti di cloridrato di idrossilamina, gr. 0,022; 0,036; 0,049; 0,061; 0,072; 0,083; 0,094; 0,105, si vide che mentre durante i primi tre giorni si poterono dimostrare piccole quantità di nitriti nell'urina, questi nitriti andarono diminuendo nel 4° giorno e scomparvero in seguito, benchè le dosi di cloridrato di idrossilamina fossero maggiori.

In un altro caso in cui furono somministrate durante sei giorni dosi crescenti di cloridrato di idrossilamina (gr. 0,03; 0,05; 0,10; 0,15) non fu mai riscontrato nelle urine l'acido nitroso.

Invece somministrando dei nitriti anche in piccole dosi (gr. 0,02; 0,10) nell'urina si poteva facilmente dimostrare la presenza di essi ⁽³⁾.

Interesse notevole offre lo studio spettroscopico del sangue di animali avvelenati per via gastrica od ipodermica od endovenosa, con cloridrato di idrossilamina; ma interesse ancor maggiore, per i risultati che si hanno, presenta lo studio dello spettro del sangue cui si sieno aggiunte *in vitro* dosi variabili di cloridrato di idrossilamina; ed anzi, come vedremo tra breve,

⁽¹⁾ All'autopsia, gli animali avvelenati con cloridrato di idrossilamina presentano gravissime alterazioni epatiche e renali (nefrite parenchimatosa acutissima, spesso emorragica).

⁽²⁾ Pasquali (l. c.) il quale afferma di aver trovato l'idrossilamina nell'urina e negli organi, adoperò nella sua esperienza un grossissimo cane a cui vennero somministrate dosi elevatissime di $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

⁽³⁾ Se la dose di nitrito somministrata in una sola volta è notevole (gr. 0,50; 0,60) l'eliminazione per l'urina ne continua per 3-4 giorni.

solo la ricerca spettroscopica ci potè illuminare intorno alle vicende ossidative che subisce l'idrossilamina. Perciò che si riferisce all'azione dell'idrossilamina sul sangue *in vivo* ricordiamo che il quadro spettroscopico non presenta quell'assoluta costanza di risultati che si ha nelle esperienze *in vitro*. (Molto probabilmente ciò dipende dal fatto che la quantità di idrossilamina che si aggiunge ad una soluzione di sangue preparata per una ricerca spettroscopica, viene ad essere, relativamente e certamente molto maggiore di quella che si può somministrare ad un animale senza ucciderlo). In alcuni casi si ebbe decisamente lo spettro della metaemoglobina, altre volte pure scomparendo la caratteristica stria nel rosso per aggiunta di $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, non si osserva che in minimo grado la riduzione delle due strie fra D ed E (emoglobina ossiazotica); altre volte per aggiunta del riduttore scompariva la stria nel rosso (caratteristica della metaemoglobina) mentre ne compariva un'altra, pure nel rosso, ma di minor lunghezza d'onda (solfoemoglobina); altre volte infine, a differenza di tutti questi casi in cui si tratta di spettri complessi, si ebbe unicamente lo spettro dell'ossiemoglobina.

Come abbiamo già detto, costanti risultati che chiariscono queste apparenti contraddizioni si ebbero studiando l'azione del cloridrato di idrossilamina sul sangue *in vitro*.

Ad un sangue normale di bue, defibrinato e diluito venne aggiunto un cristallino di cloridrato di idrossilamina. Prima dell'aggiunta si potevano così stabilire le posizioni delle strie:

$$1) \alpha = \lambda 0,589 - 0,570 \quad \text{centro } \lambda 0,5785.$$

$$2) \beta = \lambda 0,555 - 0,528 \quad \text{" } \lambda 0,541.$$

Dopo l'aggiunta, si vede come le due strie vadano notevolmente impallidendo e restringendosi.

$$3) \alpha' = \lambda 0,589 - 0,575 \quad \text{centro } \lambda 0,5825.$$

$$4) \beta' = \lambda 0,555 - 0,533 \quad \text{" } \lambda 0,543$$

contemporaneamente compare nel rosso una pallida stria così limitato

$$5) \gamma = \lambda 0,644 - 0,626 \quad \text{centro } \lambda 0,635.$$

Ossia si ha uno spettro molto simile a quello della metaemoglobina.

Se si aggiunge qualche goccia di solfuro ammonico scompare immediatamente la stria γ ma ne compare un'altra più a destra, pure nel rosso straordinariamente intensa così limitata:

$$6) \gamma' = \lambda 0,630 - 0,612 \quad \text{centro } \lambda 0,621.$$

Le altre due strie impallidiscono un poco, ma anche dopo lungo tempo si possono così limitare:

$$7) \alpha'' = \lambda 0,589 - 0,574 \quad \text{centro } \lambda 0,582.$$

$$8) \beta'' = \lambda 0,555 - 0,533 \quad \text{" } \lambda 0,543.$$

Campo tutto assorbito dopo $\lambda 0,510$.

Lo spazio fra le due strie $\alpha'' \beta''$ benchè chiaro, lo è certo meno di quanto fosse prima dell'aggiunta del solfuro d'ammonio, ciò che sta ad indicare una certa riduzione della metaemoglobina. Riduzione confermata ancora dalla scomparsa della stria γ .

La spettro (3, 4, 5) che come abbiamo detto è tanto simile a quello della metaemoglobina, deve ritenersi per il modo di comportarsi di fronte ai riduttori, uno spettro complesso, ossia formato dalla sovrapposizione dello spettro della metaemoglobina con quello dell'emoglobina ossiazotica. Infatti per aggiunta del solfuro ammonico sparisce la stria γ ed un poco si oscura il campo nel verde tra α'' e β'' . E lo spettro che si ottiene ora, è ancora complesso perchè formato dalla sovrapposizione dello spettro dell'emoglobina-ossiazotico, stria $\alpha'' \beta''$, e di quello della solfoemoglobina, stria γ' . E che questa stria γ' sia proprio quella della solfoemoglobina, appare, oltrechè dalla coincidenza della lunghezza d'onda, dal fatto ancora che, se si adopera come riduttore anzichè il solfuro ammonico, il reattivo di Stockes, scompare la stria γ ; permangono, coi caratteri dell'emoglobinaossiazotica, le strie $\alpha'' \beta''$ e non compare la γ' .

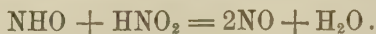
Le lunghezze d'onda trovate da noi corrispondono assai bene con quelle dati dagli autori.

Metaemoglobina: Data dagli autori	{	$\alpha: \lambda = 0,583$	Trovato	$\lambda = 0,5825$.
		$\beta: \lambda = 0,541$	"	$\lambda = 0,543$.
		$\gamma: \lambda = 0,634$	"	$\lambda = 0,635$.
Solfoemoglobina:	" "	(¹) $\lambda = 0,6198$	"	$\lambda = 0,6210$.
Emoglobinaossiazotica	{	$\alpha: \lambda = 0,5805$	"	$\lambda = 0,5820$.
		$\beta: \lambda = 0,5430$	"	$\alpha = 0,5430$.

Tutto ciò può interpretarsi nel modo seguente; ammettendo che l'idrossilamina venga ossidata dal sangue ad acido nitroso ed ossido d'azoto: l'acido nitroso darebbe luogo alla metaemoglobina col suo spettro riducibile, e l'ossido d'azoto, all'emoglobinaossiazotica. Non è difficile spiegare il meccanismo della reazione ammettendo che l'idrossilamina prima di ossidarsi ad acido nitroso passi attraverso la biossiammoniaca.



La biossiammoniaca reagendo coll'acido nitroso darebbe l'ossido di azoto.



(¹) Vedi J. Formánek, Spektrahanalyse, Berlin, 1905, pag. 285.

(²) Beccari e Rimini, Bollettino R. Acc. med. Rom., 1899, III.

Si potrebbe anche ammettere che la biossiammoniaca passi ad ossido d'azoto per diretta ossidazione:

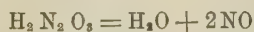


E che si tratti di un'ossidazione dell'idrossilamina per mezzo del sangue, si può facilmente dimostrare riducendo prima il sangue con solfuro d'ammonio e poi aggiungendo l'idrossilamina: in questo caso permane lo spettro dell'emoglobina ridotta, e compare la stria γ' nel rosso, del solfoemoglobina. Se la riduzione si fa col reattivo di Stokes quest'ultima stria, come era da aspettarsi, non compare ⁽¹⁾. In altre parole l'idrossilamina non viene ossidata da sangue asfittico.

⁽¹⁾ È interessante a notarsi la grande facilità colla quale in presenza di cloridrato di idrossilamina e per l'aggiunta di solfuro ammonico si forma lo spettro della solfoemoglobina. Come è ben noto tale spettro si forma assieme a quello dell'ossiemoglobina se si fa attraversare il sangue da una corrente di H_2S e di aria, o assieme a quella dell'emoglobina ridotta se al sangue si aggiunge un grande eccesso di solfuro ammonico. Ora noi abbiamo visto che anche piccole quantità di solfuro determinano nel sangue trattato con cloridrato di idrossilamina, formazione di notevoli quantità di solfoemoglobina, come si deduce dall'intensità della caratteristica stria; e non si può ammettere che sia l' H_2S liberato per l'acidità del cloridrato di idrossilamina che determini il fenomeno, perchè lo stesso fatto si ha anche alcalinizzando prima il sangue. Già Bertoni e Raimondi (loc.cit.) avevano fatto cenno alla comparsa di questo fenomeno dicendo che se si riduce il sangue con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ e poi si aggiunge cloridrato di idrossilamina, si forma una stria ben limitata e scura nel campo del rosso. Non è certo cosa semplice lo spiegare perchè l'idrossilamina renda tanto facile la produzione di solfoemoglobina. Noi senza volere affermare nulla con certezza in proposito, tenderemmo ad ammettere che sia la biossiammoniaca che faciliti la formazione in queste condizioni della solfoemoglobina; infatti eguale spettro si ottiene anche se, come abbiamo trovato noi, a sangue alcalinizzato si aggiunge successivamente il sale di Angeli (il nitroidrossilaminato sodico) e solfuro ammonico, oppure se, come hanno trovato Beccari e Rimini, si aggiunga il detto sale al sangue già prima alcalinizzato con solfuro. I suddetti AA. (Annali di Chimica e Farmacologia, N° 4, 1896) trovarono che il sale di Angeli anche in soluzione alcalina si scinde a contatto del sangue in ossido di azoto: ora è verosimile che una parte di detto sale subisca anche la nota scissione alcalina in acido nitroso e biossiammoniaca (A. Angeli. *Sopra alcuni composti ossigenati dell'azoto*. Firenze, 1907, pag. 14).



la quale in questo caso come nella sua formazione dell'idrossilamina, renderebbe il sangue così facilmente attaccabile dal solfuro ammonico. Se il sale di Angeli si aggiunge al sangue non prima alcalinizzato, nel qual caso subisce completamente la scissione in ossido d'azoto



allora non si nota assolutamente dopo l'aggiunta del solfuro, la formazione della solfoemoglobina.

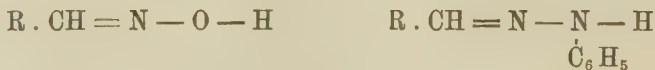
L'ossidazione dell'idrossilamina ad ossido di azoto, e la formazione consecutiva di emoglobinaossiazotico ci spiega ora, almeno in parte, perchè l'idrossilamina sia tanto più tossica dell'acido nitroso. Quest'ultimo nel sangue dà luogo soltanto a metaemoglobina assai meno stabile dell'emoglobinaossiazotica, la quale è certo fra i composti più stabili che l'emoglobina formi coi vari gas (come è noto l'emoglobinaossiazotico è ancor più stabile della carbossemoglobina stessa). Non dobbiamo poi dimenticare che negli animali avvelenati con cloridrato di idrossilamina si riscontrano fatti spiccatissimi di emolisi (emoglobinuria) ed alterazioni profonde degli organi, per cui senza alcun dubbio il meccanismo della sua azione tossica è assai complesso.

Come conclusione possiamo dire:

- 1) L'idrossilamina è un veleno 4-5 volte più energico dell'acido nitroso.
- 2) Nel sangue *in vitro* vien ossidata oltre che ad acido nitroso, come finora era stato osservato, anche ad ossido d'azoto, molto probabilmente per formazione intermedia di biossiammoniaca secondo quanto abbiamo esposto.
- 3) L'ossidazione dell'idrossilamina sarebbe effettuato dall'ossigeno atmosferico per mezzo del sangue che agirebbe da catalizzatore.
- 4) L'emoglobina ossiazotica oltre che per azione del sale di Angeli (Beccari e Rimini) e per azione dell'ossido d'azoto sul sangue (Hermann, Hoppe-Seyler) si ottiene, benchè mista a metagemoglobina, anche nell'azione dell'idrossilamina.

Chimica. — *Azione dell'ipoazotide sugli aldeidofenilidrazoni.*
Nota di R. CIUSA ed U. PESTALOZZA ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Uno di noi (Ciusa) ha da un certo tempo intrapreso una serie di ricerche comparative sul comportamento chimico delle aldossime e degli aldeidofenilidrazoni ⁽²⁾.



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

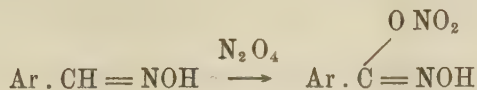
⁽²⁾ A questo scopo fu studiata l'azione di un disidratante, il cloruro di zinco, sul benzalfenilidrazone, e si ottenne benzonitrile, con separazione di anilina



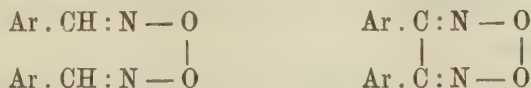
Fu pure studiata l'azione dell'acido cloridrico gassoso sulle soluzioni anidre degli idrazoni. A freddo si ottengono i rispettivi cloridrati *più o meno intensamente colorati*; a caldo si ottiene un miscuglio di diverse sostanze bianche, colorate intensamente in verde da una sostanza colorante che contemporaneamente si forma. Su ciò verrà riferito in seguito.

In questa nota pubblichiamo i risultati che si riferiscono al comportamento degli aldeidofenilidrazoni aromatici colla ipoazotide.

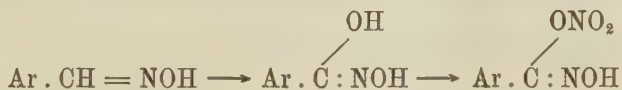
Come è noto dalle ricerche di G. Ponzio (¹), per azione dell'ipoazotide sulle aldossime aromatiche si ottengono i cosiddetti dinitroidrocarburi aromatici



Come prodotti secondari si ottengono inoltre il perossido dell'ossima, ed il perossido della ossima corrispondente (²).

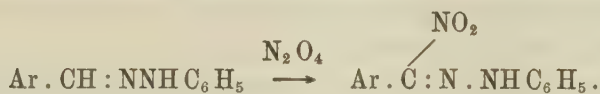


Secondo l'interpretazione data dall'autore come prodotto intermedio si può immaginare che si formi l'acido idrossammico



che poi vien eterificato.

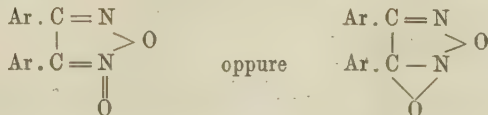
Per azione dell'ipoazotide sugli aldeidofenilidrazoni — benzal-, m-nitrobenzal-, anisal- e piperonalfenilidrazina — abbiamo ottenuto invece con rendimento quasi quantitativo i fenilidrazoni delle aldeidi arilnitroformiche.



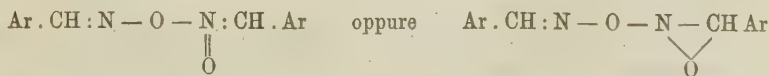
Come prodotto secondario, ma sempre in assai piccola quantità, abbiamo potuto isolare le aldeidi libere, nitrato di diazobenzolo e ancora in minor quantità e non in tutti i casi un prodotto di ossidazione.

(¹) G. Ponzio, Gazz. Ch. It., 1906, II, pagg. 287 e 588.

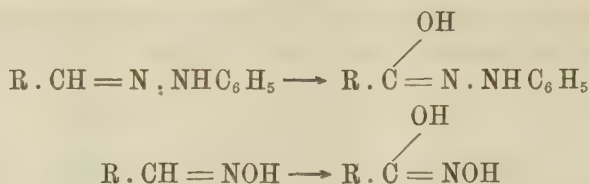
(²) Recentemente H. Wieland e L. Semper hanno dimostrato che i perossidi delle gliossime sono da considerarsi come derivati del furazano — furoxani —



Molto verosimilmente i perossidi delle ossime, per le relazioni genetiche che li legano a quelli delle gliossime dovranno considerarsi analogamente come derivati delle anidridi corrispondenti.



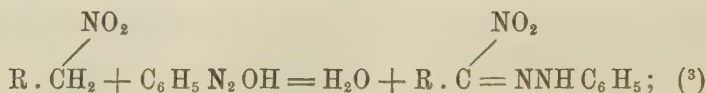
Questo diverso comportamento sta in accordo col fatto che gli idrazoni non danno mai, come le ossime ⁽¹⁾, il corrispondente composto ossigenato



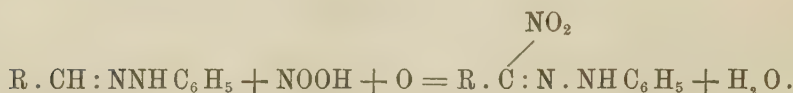
altro che in speciali condizioni di esperienza: ossidandoli con nitrobenzolo sotto l'azione della luce ⁽²⁾.

I fenilidrazoni dell'aldeidi arilnitroformiche potevano fino ad ora prepararsi in due maniere:

- 1) per azione del diazobenzolo sopra i nitroidrocarburi primari



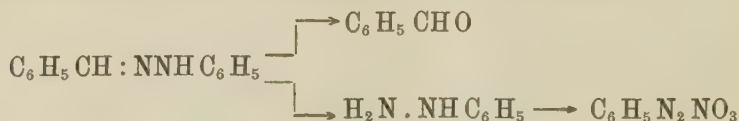
- 2) per azione di acido nitroso sopra gli idrazoni



Quest'ultimo metodo che è quello trovato da E. Bamberger si può eseguire sia facendo agire sull'idrazone un nitrito — nitrito di amile — ⁽⁴⁾ sia facendo gorgogliare nella soluzione acetica dell'idrazone l'anidride nitrosa (da acido nitrico ed anidride arseniosa) ⁽⁵⁾.

Il metodo da noi trovato è, a differenza dei due su descritti che sono molto laboriosi, molto comodo, generale e porta immediatamente, con rendimento quasi quantitativo, a prodotti puri.

Tanto col metodo trovato da Bamberger, quanto col nostro, si ottengono come prodotti secondari, le aldeidi libere e nitrato di diazobenzolo. Queste due sostanze si originano in entrambi i casi certamente per idrolisi dell'idrazione e nella successiva diazotazione della fenilidrazina,



come ha ammesso Bamberger a proposito della sua reazione.

⁽¹⁾ E. Bamberger, B. 33, 1781 e B. 34, 2023.

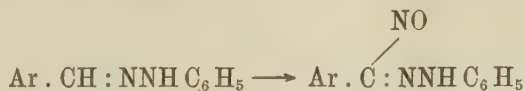
⁽²⁾ R. Ciusa, Rend. Acc. Linc., 17, I, 371.

⁽³⁾ V. Meyer, B. 21, 11. E. Bamberger, O. Schmidt e H. Levinstein, B. 33, 2043.

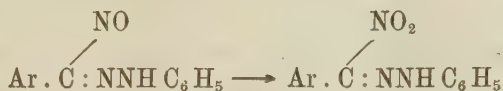
⁽⁴⁾ E. Bamberger e W. Pensel, B. 36, 57 e 92.

⁽⁵⁾ E. Bamberger e Grob, B. 34, 2017; E. Bamberger e W. Pensel, B. 36, 347.

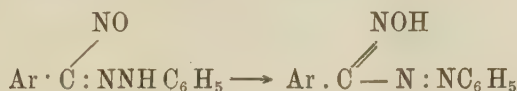
Secondo E. Bamberger (1) nell'azione dell'acido nitroso, in qualsiasi maniera esso si faccia agire sugli aldeidoidrazoni si forma sempre come prodotto intermedio il nitroso derivato



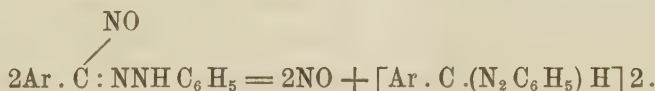
il quale in parte vien ulteriormente ossidato a nitroidrazone,



in parte si trasforma nell'azossima corrispondente



ed in parte per eliminazione del NO dà luogo alla formazione dei differenti prodotti di ossidazione



Questi prodotti di ossidazione come ha trovato Bamberger (2) si ottengono *sempre* in qualsiasi condizione si faccia agire l'acido nitroso.

Nel nostro caso il passaggio dell'idrazone a nitroidrazone è, come abbiamo detto, quasi quantitativo: la quantità di dibenzaldifenilidrotetrazone è di qualche centigrammo su 20 gr. di idrazone; sicchè si può ammettere che l'ipoazotide agisca direttamente ed unicamente nitrando.

Ad ogni modo del meccanismo della reazione avremo occasione di parlare a proposito di altre esperienze in corso; però fin da ora facciamo notare che il gruppo nitrico sostituisce l'atomo di idrogeno metinico. Ciò dà una prova ulteriore della peculiare attività di questo atomo di idrogeno, attività che si manifesta e nella formazione dei composti formazilici (3) e nella formazione dei nitrosoidrazoni per azione dell'acido nitroso (4) e nell'ossidazione per azione dell'ossigeno atmosferico in ambiente alcalino (5).

(1) E. Bamberger e W. Pensel, B. 36, 347.

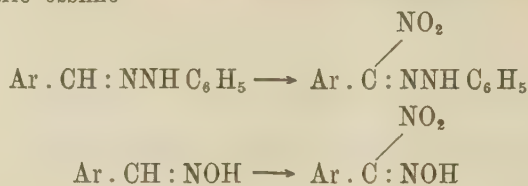
(2) Id. Id. B. 36, 61.

(3) H. Pechmann, B. 27, 320.

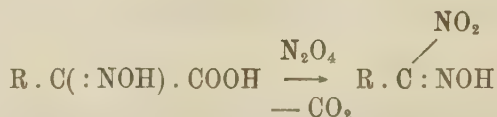
(4) E. Bramberger, loc. cit.

(5) H. Biltz. An. d. Ch. 305, 170.

I nitroidrazoni, che come è noto sono solubili negli alcali e riprecipitabili cogli acidi e sono pseudo acidi, stanno agli idrazoni come gli acidi nitrolici stanno alle ossime



Questi ultimi non si ottengono però per azione dell'ipoazotide sull'ossima, ma con una reazione molto simile per azione dell'ipoazotide sugli α -isonitrosoacidi (¹)

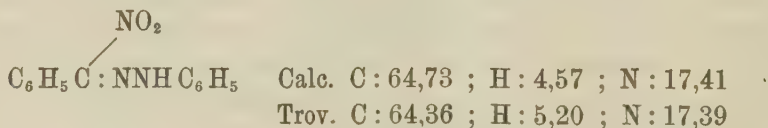


Stiamo estendendo queste ricerche agli aldeidofenilidrazoni della serie grassa e ad altri derivati aldeidici contenenti l'aggruppamento



PARTE SPERIMENTALE.

1° Alla soluzione di gr. 10 di benzalfenilidrazone in 360 ccm. di etere anidro furono aggiunti due ccm di ipoazotide. Si notò quasi subito la formazione di aghi sottilissimi, mentre la soluzione imbruniva leggermente. Si filtrò dopo due ore e si distillò l'etere. Rimase una sostanza rosso-bruna che stemperata con poco alcool si rapprese in una massa cristallina rosso-viva. Dopo una cristallizzazione da un miscuglio di benzolo ed alcool (²), si ottennero degli splendidi cristalli rosso-rubino fondenti esattamente a 102-103°. gr. 0,1372 di sost. diedero gr. 0,3238 di CO₂ e gr. 0,0643 di H₂O. gr. 0,1199 di sost. diedero 17,7 cm. di N ($t = 11^\circ$ $p = 751$)



Questo fenilidrazone dell'aldeide fenilnitroformica dà, come ha trovato Bamberger, con acido solforico concentrato una colorazione rosso-sangue che

(¹) G. Ponzio, Gazz. Ch. It., 1903, I, 508.

(²) Tutti i nitroidrazoni da noi preparati si purificano molto bene da un miscuglio di alcool e benzolo sciogliendoli prima in poco benzolo ed aggiungendo poi il doppio volume di alcool.

passa immediatamente al rosso-violetto e successivamente al violetto intenso. Si scompone conservato a lungo anche in essicatore, e più rapidamente in presenza di vapori nitrosi.

Nell'alcool in cui fu stemperato il prodotto della reazione fu riconosciuta l'aldeide benzoica.

La sostanza cristallina che si forma immediatamente dopo l'aggiunta dell'ipoazotide esplodeva per riscaldamento. Trattata sul filtro stesso con acqua lasciava un residuo giallo-canarino insolubile in alcool, poco solubile in benzolo e fondente a 180° come il dibenzaldifenilidrotetrazone di Minunni ⁽¹⁾: si scioglieva in acido solforico conc. con colorazione violetta. Da 20 gr. di idrazone, due preparazioni, si ottennero gr. 0,07 di sostanza.

La soluzione acquosa conteneva nitrato di diazobenzolo: trattata con soluzione alcalina di β -naftolo diede un precipitato rosso, che cristallizzato dall'alcool si ottenne sotto forma di aghi rossi fondenti a 138° come il benzolazo- β -naftolo.

2° Alla soluzione di gr. 9 di *m*-nitrobenzalidrazone sciolti in 360 ccm di etere anidro si aggiunsero 2 ccm di ipoazotide. Non si ebbe alcun precipitato.

Distillato l'etere dopo due ore e ripreso il residuo rosso-vino con alcool, si ebbe una polvere cristallina che venne purificata dal miscuglio di alcool e benzolo. Si ottennero così degli aghi rosso-cupo fondenti a 135° con decomposizione, come ha trovato Bamberger (l. c.).

gr. 0,1209 di sost. diedero ccm, 21,7 di N ($t = 30^{\circ}$ $p = 764$ mm)



Il rendimento in nitroidrazone è quantitativo.

3° Alla soluzione di gr. 9 di ainsalfenilidrazone sciolti in 360 ccm di etere anidro, si aggiunsero 2 ccm di ipoazotide. Si notò immediatamente un leggero intorbidamento. Dopo due ore si filtrò e si distillò l'etere. Il residuo fu ripreso con etere e cristallizzato una prima volta dall'alcool. In questa maniera si potè separare una piccola quantità di una sostanza, gr. 0,06 pochissimo solubili in alcool bollente e che cristallizzò da molto alcool sotto forma di aghi rosso-bruni appiattiti fondenti esattamente a 147° . Il punto di fusione di questa sostanza coincide con quello dato da E. Bamberger per la fenilazoanisaldossima; ma la solubilità nei diversi solventi ed il colore fanno escludere che nel nostro caso si trattasse di una tale sostanza.

Il nitroidrazone cristallizzato una prima volta dall'alcool fu purificato cristallizzandolo dal miscuglio di alcool e benzolo, e si ottenne sotto forma

⁽¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 22, 2°, 228, 1892, Pechmann, a cui dagli autori si attribuisce la scoperta di questo corpo, ha pubblicato la nota relativa nel 1893. B. 26, 1045, vedi anche G. 27, II, 217.

di aghi rossi fondenti a 113°. Anche le altre proprietà coincidono con quelle date da Bamberger.

gr. 0,1644 di sost. diedero ccm 23,9 di N ($t = 30$, $p = 756$ mm)

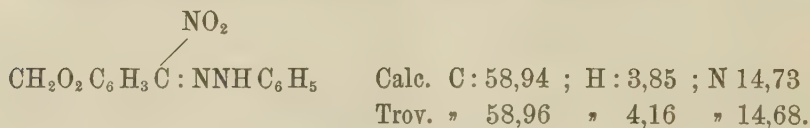


La quantità di sostanza rimasta sul filtro dopo filtrato il miscuglio della reazione è addirittura trascurabile. Si potè riconoscere la presenza di un sale diazoico.

4° Alla soluzione di gr. 9 di piperonalfenilidrazone in 360 ccm di etere anidro si aggiunsero 2 ccm di ipoazotide. Si notò anche qui la formazione di un leggerissimo precipitato. Distillato dopo due ore l'etere e ripreso il residuo rosso-vino con alcool si ottenne il nitroidrazone sotto forma di una polvere cristallina rossa. Purificato col solito metodo, cristallizzandolo da un miscuglio di benzolo ed alcool, questo nitroidrazone, che non era ancora noto, si presentò sotto forma di aghi prismatici rosso-rubino fondenti a 119°, poco solubili in alcool a caldo, pochissimo a freddo, solubilissimi in benzolo ed in etere, poco solubili in ligroina.

gr. 0,2085 di sost. diedero gr. 0,4508 di CO_2 e gr. 0,0782 di H_2O

gr. 0,2004 di sost. diedero 26 ccm di N ($t = 23$ ° $p = 763$ mm)



Il fenilidrazone dell'aldeide metilendirossifenilnitroformica si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione violetta che passa al rosso; si scioglie negli alcali con colorazione rosso-scura e riprecipita cogli acidi; dalla soluzione in potassa per aggiunta di un eccesso di potassa concentrata si ha il sale potassico sotto forma di una polvere cristallina giallo-oro.

Sul filtro dove si filtrò l'etere della reazione si poterono osservare tracce di una sostanza diazoica (nitrato di diazobenzolo).

Il rendimento in nitroidrazone è quasi quantitativo.

Nell'alcool di stemperamento si distingueva un debole odore di piperonalio.

Chimica. — *Sui derivati di un cloruro complesso di oro e fosforo* ⁽¹⁾. Nota di MARIO LEVI-MALVANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel corso degli ultimi cinquant'anni furono, a diverse riprese, preparate varie combinazioni di triclورو e di pentaclورو di fosforo con cloruri metallici, considerate sempre dai loro autori come composti doppi, in cui il cloro di fosforo avesse funzione acida elettronegativa, e il cloruro metallico funzione basica elettropositiva. Recentemente A. Rosenheim e i suoi allievi hanno mostrato come nel caso dei cloruri di platino e di fosforo, preparati dallo Schutzenberger, i supposti composti doppi debbano invece considerarsi come sostanze di costituzione identica a quella delle ammine del platino, e come l'atomo bivalente di questo metallo mostri nei derivati del cloruro plato-fosforoso il suo solito numero di coordinazione, quattro. Io ho creduto non privo d'interesse riprendere lo studio dei derivati della combinazione del cloruro auroso col triclورو di fosforo, preparata dal Lindet nel 1887 (Ann. d. chim. et d. phys. [6] 11, pag. 177) tanto più che, mentre pel platino e per altri metalli bivalenti, trivalenti e tetravalenti esistono ricche serie di composti complessi in rapporti genetici ben determinati, per l'oro e per altri atomi metallici monovalenti ad esso analoghi, come l'argento e il rame, i complessi sono scarsi e sporadici. Ho dunque ripreparato il cloruro auro-fosforoso e il suo derivato con alcool metilico con metodi che permettessero la lavorazione di maggiori quantità di sostanza e rendimenti migliori che non quelli possibili coi metodi del Lindet. La determinazione crioscopica in benzolo, del peso molecolare del derivato metilico, mostra che gli compete la formola semplice $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OCH}^3)^3$, e che in soluzione benzenica a temperatura bassa è poco ionizzato. Il suo comportamento in soluzione acquosa ed alcoolica e l'esistenza d'un derivato cloroplatinico, dimostrano l'esistenza d'un catione complesso monovalente, $\text{Au} \cdot \text{P}(\text{OCH}^3)^3$ '. La poca stabilità di questo catione mi condusse a riprendere lo studio d'un interessante composto già ottenuto da Cahours e Gal per azione riducente della trietilfosfina sulla soluzione alcoolica di cloruro aurico. Questo cloruro di auro-trietilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3]\text{Cl}$ ha comportamento in tutto analogo al cloruro di aurofosfito di metile, ma è molto più stabile, e si comporta veramente come un sale complesso, in cui l'oro è celato ai suoi reagenti ordinari.

Pel passaggio dallo stato tri- allo stato monovalente dell'atomo d'oro non ho trovato nella letteratura altro esempio analogo a quello della trietil-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

fosfina. Ho constatato che questa azione riducente sul cloruro aurico è propria di tutti i composti del fosforo trivalente. Mentre tutti gli ordinari riducenti del cloruro aurico precipitano subito il metallo; i composti del fosforo trivalente lo riducono a cloruro auroso e si combinano con questo. Ho fatto in proposito le seguenti esperienze:

1° La soluzione gialla di cloruro aurico in etere anidro è decolorata istantaneamente dall'aggiunta di qualche goccia di tricloruro di fosforo: svaporando con precauzione si ottengono gli aghi incolori del composto Au Cl. P Cl^3 .

2° L'etere trimetilfosforoso riduce la soluzione alcoolica di cloruro aurico, precipitando il cloruro di aurofosfito di metile. Così questo composto è stato ottenuto non solo per sintesi diretta, ma anche per riduzione.

3° La soluzione alcoolica di trifenilfosfina riduce la soluzione alcoolica di cloruro aurico precipitando il cloruro di auro-trifenilfosfina. Questo composto è stato preparato in una certa quantità, e studiato. La determinazione crioscopica del peso molecolare ha confermato i risultati ottenuti dal cloruro di aurofosfito di metile e la formola: $[\text{Au. P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3] \text{Cl}$.

Il catione auro-trifenilfosfina si è mostrato più stabile ancora del catione auro-trietilfosfina, e il sale ha fornito non solo un derivato cloroplatinico, ma anche un solfato; questo risultato è notevole in quanto dimostra bene la funzione basica derivata al catione dalla presenza del composto fosforoso, perchè, com'è noto, non si conoscono sali ossigenati dell'oro monovalente.

Stabilito il tipo di questi complessi, era interessante da studiarsi la loro tendenza ad una maggior complessità. La loro estrema solubilità a freddo in piridina pareva indicare un'attitudine ad accogliere questa base nel catione, ma l'esperienza non confermò questa previsione, perchè le soluzioni piridiniche si conservano inalterate e ridanno i sali com'erano stati disciolti: la piridina pare quindi agire come un semplice solvente. Invece l'ammoniaca si combina facilmente nella proporzione di due molecole ad una molecola di cloruro complesso. Già Lindet aveva preparato $\text{Au Cl. P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3. 2\text{NH}^3$.

Io ho preparato il cloruro di auro-amino-fosfito di metile, e il cloruro di auro-amino-trietilfosfina. Il cloruro di auro-amino-trifenilfosfina non si potè ottenere, perchè il cloruro di auro-trifenilfosfina è assolutamente insolubile nell'ammoniaca. Ora è da notarsi che questi derivati ammoniacali sono molto instabili in soluzione, e tanto più instabili quanto più stabile è il catione aurofosforoso da cui derivano: il catione auro-trifenilfosfina che è molto più stabile de' suoi omologhi pare addirittura incapace di assorbire ammoniaca.

L'instabilità di questi derivati ammoniacali si può ricondurre ad una regola generale ammessa dal Werner pei composti coordinativamente non saturi, i quali mostrano bensì in alcuni casi tendenza ad uno stato di maggior

saturazione, ma i composti più saturi che se ne ottengono sono sempre molto instabili.

Cloruro auro-fosforoso $[\text{Au} \cdot \text{P Cl}^3] \text{Cl}$.

Sulla preparazione del cloruro auroso è da notarsi che riesce molto più agevole partendo dal cloruro aurico giallo, ottenuto per concentrazione della soluzione d'oro in acqua regia che non dal cloruro bruno, che si trova in commercio, il quale scaldato pure con precauzione si riduce volentieri in oro. La riduzione si fa bene in capsula di porcellana immersa in bagno d'olio. Per ottenere cloruro auroso più puro che sia possibile conviene disidratare il cloruro aurico giallo fuso in un liquido rosso-bruno a $170-180^\circ$, e solo quando si è ottenuta una massa di cristallini rosso-bruni anidri, portare la temperatura a 220° . Mantenendo questa temperatura e polverizzando con una spatola i grumoli di cloruro aurico si ottiene rapidamente cloruro auroso giallo-canarino. Non bisogna prolungare l'azione del calore oltre il necessario, perchè il cloruro auroso non è affatto stabile a 200° . Anzi questa sua facilità a ridursi per l'azione prolungata, anche di un mite calore, rende difficile la preparazione sintetica di composti complessi, quantunque esso vi dimostri una certa tendenza. Versando ammoniaca sul cloruro auroso, questo in parte si riduce, in parte si converte in una polvere bianca; se appena si scalda tutto quanto se ne va in oro.

Io ho sottoposto il cloruro auroso all'azione di ossido di carbonio secco, scaldando verso i 100° . Ottenni un sublimato di cristallini incolori lucenti, ma in così piccola quantità da non invitare a proseguirne lo studio.

Simile risultato ebbi dall'azione di corrente di ossido di carbonio su cloruro auroso sospeso in tetracloruro di carbonio, e dall'azione di una soluzione di piridina in tetracloruro di carbonio.

Il cloruro auroso si scioglie invece molto bene in triclорuro di fosforo. Lindet preparava il cloruro aurofosforoso in tubo chiuso scaldando a 150° . È invece molto più comodo sciogliere direttamente il cloruro auroso in triclорuro di fosforo in un pallone di vetro, e si può lavorare naturalmente molto maggior quantità di sostanza. Occorre solo osservare che il triclорuro di fosforo sia privo di pentacloruro, altrimenti si ottiene il composto giallo al massimo $\text{Au Cl}^3 \cdot \text{P Cl}^3$.

Per 10 gr. di cloruro auroso è opportuno impiegare 700 gr. di triclорuro di fosforo; la reazione va condotta al riparo dall'umidità, comincia già a freddo, e procede rapidamente facendo bollire leggermente il liquido in pallone munito di refrigerante a ricadere. Per raffreddamento le pareti del pallone si tappezzano d'un fitto tessuto di aghi lunghi brillanti incolori. Concentrando con precauzione il liquido si ottiene tutto il composto disciolto.

Siccome Rosenheim e Löwenstamm avevano ottenuto $\text{Pt Cl}^2 \cdot \text{P Cl}^3$ per azione diretta di triclорuro di fosforo su bicloruro di platino, e $\text{Pt Cl}^2 \cdot 2\text{P Cl}^3$

per azione di quattro molecole di triclورو sciolto in tetracloruro di carbonio, feci anch'io un'analogha prova con tetracloruro di carbonio una volta e con benzolo un'altra, ma non ottenni altro che Au Cl. P Cl^3 .

Per l'analisi decantavo un po' di liquido caldo in un pesafiltro tarato, lasciavo cristallizzare per raffreddamento, versavo via il liquido, e ne asportavo le ultime tracce con acido carbonico secco; pesavo, e immergevo il pesafiltro aperto in una bevuta contenente acqua alcalina. I risultati concordano con quelli di Lindet e danno la formola Au Cl. P Cl^3 .

	Calcolato %	Trovato	
Au	53,24	53,03	53,10
Cl	38,37	38,65	38,54
P	8,37	8,05	—

Cloruro di auro-fosfito di metile $[\text{Au. P}(\text{OCH}^3)^3]\text{Cl}$.

Lindet lo otteneva per azione diretta di alcool metilico su cloruro aurofosforoso: la reazione troppo violenta dà un cattivo rendimento, perchè una parte di sostanza si riduce in oro. Rendimento quantitativo si ha sciogliendo in etere il cloruro aurofosforoso e aggiungendo goccia a goccia alcool metilico. Per evaporazione dell'etere in corrente d'aria si ottiene una massa di cristalli aghiformi, incolori a lucentezza sericea. Lo stesso composto si può precipitare coll'acqua dalla soluzione eterea od alcoolica in pagliette lucenti. Questo preparato, filtrato alla pompa e seccato tra carta da filtro non si conserva perfettamente, mentre i cristalli ottenuti direttamente si conservano in recipiente chiuso assolutamente inalterati, anche alla luce, per vari mesi. Il composto fonde inalterato a $100-101^\circ$ e ricristallizza per raffreddamento: scaldato sopra la temperatura di fusione bolle e si decompone completamente con residuo d'oro. A freddo l'acqua non lo decompone che molto lentamente, l'acqua tiepida lo scioglie senza decomposizione, e per raffreddamento riprecipitano i cristalli aghiformi. Scaldato a lungo con acqua, si riduce completamente in oro che conserva la forma dei cristallini del cloruro, cosicchè si ha sul fondo della bevuta una massa di cristallini oro-lucenti.

È solubile in alcool metilico ed etilico, in etere, in benzolo, in cloriformio, in acido acetico e in tetracloruro di carbonio, e da quest'ultimo cristallizza in aghi bellissimi lunghi parecchi centimetri.

È solubilissimo in ammoniacca e in piridina a freddo.

L'analisi eseguita disaggregando con carbonato sodico-potassico, conferma i risultati di Lindet e porta alla formola $\text{Au Cl. P}(\text{OCH}^3)^3$

	Calcolato %	Trovato	
Au	55,26	55,35	55,05
Cl	9,96	9,37	10,12
P	8,69	8,55	—

Le determinazioni di peso molecolare furono eseguite in benzolo in cui il sale è solubilissimo a freddo.

I^a Determinazione.

Peso del solvente = gr. 18,740.

Congelamento del solvente (2 volte) = 5°,57.

Peso della sostanza = gr. 1,707.

Congelamento della soluzione (2 volte) = 4°,50.

II^a Determinazione.

Peso del solvente = gr. 17,630.

Congelamento del solvente = 5°,57.

Peso della sostanza = gr. 1,824.

Congelamento della soluzione = 4°,30.

Peso molecolare:

Calcolato	Trovato
356,65	425
	384

Tanto la soluzione acquosa fatta con acqua tiepida con molta precauzione che la soluzione alcoolica e la benzenica fatte a freddo, mescolate rispettivamente con soluzione di nitrato d'argento in acqua e in alcool danno un abbondante precipitato di cloruro d'argento.

Il sale come già si è detto è poco stabile riducendosi facilmente in oro per azione anche solo dell'acqua calda.

La soluzione acquosa satura a caldo si comporta nel modo seguente:

Decolora la soluzione gialla di acido bromidrico versatovi goccia a goccia;

precipita in fini fiocchi con bromuro alcalino;

precipita in bianco con ioduro alcalino riducendosi quasi subito in oro;

precipita con cianuro di potassio, con ferrocianuro e con ferricianuro;

con cromato di potassio o con bicromato dopo alcune ore lascia deporre un precipitato di piccoli aghi incolori;

con fosfato sodico non precipita;

con soluzione di acido cloroplatinico dà dopo poco un abbondante precipitato di fini aghi leggermente colorati in giallo.

Questo fu raccolto e analizzato:

	Calcolato per	Trovato	
	[Au. P(OCH ₃) ₃] ³ Pt Cl ⁶		
Au	37,56	37,32	37,45
Pt	18,55	18,43	18,63
Cl	20,20	19,96	19,89

Il sale solido è sciolto da acido solforico concentrato freddo con sviluppo di cloro: la soluzione diluita con acqua dà un precipitato di aghi incolori, che però sono poco stabili. sicchè l'analisi non diede risultati concludenti.

Cloruro di auro-trietilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3]\text{Cl}$.

È molto comodo da preparare perchè, come si disse, la trietilfosfina riduce il cloruro aurico sciolto in alcool etilico a cloruro auroso e si combina con questo, permettendo così di evitare la preparazione noiosa del cloruro auroso. La reazione della trietilfosfina sul cloruro aurico avviene in due fasi: prima precipita un composto giallo in forma di polvere finissima pesante, che probabilmente è un derivato del cloruro aurico, poi questo composto si ridiscioglie per dare una soluzione incolore la quale contiene il complesso di cloruro auroso e trietilfosfina. È da osservarsi che operando in soluzione alcoolica diluita non si ottiene il composto giallo, e la riduzione avviene egualmente bene; pure bene avviene quando si fa cadere goccia a goccia la soluzione aurica in soluzione alcoolica di trietilfosfina. Bisogna però sempre operare a temperatura ordinaria: scaldando si svolgono fumi bianchi di acido cloridrico e la reazione procede troppo oltre precipitando l'oro metallico. Concentrando la soluzione a bagno maria a mite calore e poi nel vuoto su acido solforico cristallizza abbondantemente una sostanza in lunghi aghi incolori bellissimi.

La stessa sostanza per aggiunta d'acqua alla soluzione alcoolica precipita in fiocchi ed alla pompa si raccoglie una massa candida sericea che al microscopio si mostra costituita da piccoli prismi sottili.

La sostanza fonde nettamente a 80° in un liquido incolore trasparente; seguitando a scaldare si decompone senza sublimare e lascia come residuo tutto l'oro.

L'analisi eseguita col solito metodo diede i seguenti risultati che stabiliscono la formula: $\text{Au Cl} \cdot \text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$.

	Calcolato	Trovato	
Au	56,23	56,28	56,18
Cl	10,12	10,23	10,07
P	8,84	8,65	8,54

La sostanza è molto più stabile dei derivati alcoolici corrispondenti: lasciata all'aria per molti giorni non mostra traccia di decomposizione.

È solubile a freddo in alcool etilico e metilico, in etere, in benzolo, in cloroformio e in acido acetico; un po' solubile in tetracloruro di carbonio, e da questo solvente cristallizza in aghi lunghi parecchi centimetri, filiformi, raggruppati a mazzo.

È solubilissima a freddo in piridina e in ammoniac.

È insolubile nell'acqua a freddo, un po' solubile a caldo; bollita con acqua non si decompone; fonde sott'acqua, scioglie e ricristallizza per raffreddamento.

Ha tutti i caratteri di un sale complesso molto stabile; l'oro non è precipitato dai reagenti ordinari, dall'acido solforoso e dall'acido ossalico che dopo un'azione molto prolungata a caldo.

L'acido cloridrico concentrato scioglie la sostanza, la quale riprecipita indecomposta per aggiunta d'acqua. L'acqua regia la decompone con difficoltà a caldo. La soluzione di potassa la scioglie a caldo senza decomporla, e questo pure dimostra la grande stabilità del complesso oro-trietilfosfina. Infatti in casi analoghi di complessi di atomi metallici con piridina o simili la potassa scaccia con gran facilità la piridina.

L'acido nitrico concentrato caldo invece distrugge la trietilfosfina e demolisce così la molecola complessa precipitando tutto l'oro.

L'acido solforico concentrato scioglie la sostanza a freddo con sviluppo di cloro: l'aggiunta d'acqua provoca un precipitato di fini aghi incolori. La soluzione alcoolica di acido cloroplatinico provoca nella soluzione alcoolica della sostanza un precipitato di lunghi aghi. Per aver avuto tra mani sempre piccole quantità di questo sale complesso, quantunque tanto il solfato che il cloroplatinato fossero bellissimi non li potei analizzare.

La soluzione acquosa si comporta in tutto come la soluzione del cloruro di auro-fosfito di metile: solo i precipitati sono pel cloruro di auro-trietilfosfina più netti e più stabili.

Anche qui le soluzioni alcoolica e benzolica fatte a freddo danno subito un abbondante precipitato per aggiunta di soluzione alcoolica di nitrato di argento.

Cloruro di auro-trifenilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3]\text{Cl}$.

Questo composto si ottiene non meno facilmente del corrispondente colla trietilfosfina. La trifenilfosfina fu preparata secondo Michaelis e si ottenne in bei cristalli incolori fusibili a 78°. Una soluzione alcoolica di trifenilfosfina cadendo goccia a goccia in una soluzione alcoolica di cloruro aurico la decolora e precipita subito gran quantità di cristallini prismatici incolori. Concentrando la soluzione filtrata a bagno maria non si ottengono più altro che quantità minime di sostanza. Adoperando gr. 3 di cloruro aurico bruno sciolti in 10 gr. di alcool e 5 gr. di trifenilfosfina pure sciolti in 10 gr. di alcool etilico si ottengono 5 gr. di cloruro di auro-trifenilfosfina, cioè un rendimento quantitativo, quando si abbia cura di procedere a freddo. Anche qui, come nel caso della trietilfosfina, il meccanismo della riduzione è connesso colla formazione di una sostanza gialla: questa si può ottenere arrestando l'aggiunta di trifenilfosfina prima del viraggio della soluzione e aggiungendo acqua; la sostanza precipita in pagliette di color giallo-vivo

lucente. Il cloruro di auro-trifenilfosfina al microscopio si mostra costituito da prismi isolati, regolarissimi, tronchi.

Presenta un grado di stabilità maggiore che non il corrispondente composto di trietilfosfina.

Infatti è stabilissimo all'aria: scaldato in tubetto di vetro non mostra punto di fusione, comincia ad annerire verso 180° e si decompone intieramente verso 230° . Scaldato a fiamma diretta fonde decomponendosi istantaneamente, emette vapori bianchi e lascia un residuo d'oro metallico.

La sostanza è insolubile in acqua a freddo e a caldo, un po' solubile in alcoool da cui cristallizza in bei prismi lucenti, discretamente solubile in tetracloruro di carbonio, solubilissima a freddo in benzolo anidro e in cloroformio.

È insolubile a freddo e a caldo in ammoniacca, solubilissima invece a freddo in piridina.

L'analisi diede i seguenti risultati, che concordano con la formola: $\text{AuCl.P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$.

	Calcolato	Trovato	
Au	39,84	39,05	40,10
Cl	7,16	7,22	6,95
P	6,26	6,44	6,12

Le determinazioni di peso molecolare furono eseguite in benzolo.

I^a determinazione.

Peso del solvente = gr. 19,250.

Congelamento del solvente (2 volte) = $5^{\circ},55$.

Peso della sostanza = gr. 1,532.

Congelamento della soluzione = $4^{\circ},80$.

II^a determinazione.

Peso del solvente = gr. 16,350.

Congelamento del solvente = $5^{\circ},55$.

Peso della sostanza = gr. 1,937.

Congelamento della soluzione = $4^{\circ},40$.

Peso molecolare:

Calcolato	Trovato
494,6	524
—	532

Gli acidi cloridrico e nitrico diluiti, l'acido cloridrico concentrato e la soluzione di potassa a caldo non decompongono il sale nè lo sciolgono.

L'acido nitrico concentrato a caldo demolisce completamente la molecola precipitando tutto l'oro.

Per azione dell'acqua regia che contenga poco acido nitrico, il sale assorbe cloro e si muta in una sostanza cristallina gialla che probabilmente appartiene alla stessa serie di quella che si forma nella prima fase di riduzione del cloruro aurico per opera della trifenilfosfina.

Nelle soluzioni alcoolica e benzenica fatte a freddo, alcune gocce di soluzione alcoolica di nitrato d'argento danno subito un abbondante precipitato di cloruro d'argento.

La soluzione alcoolica fornisce per azione dell'acido cloroplatinico sciolto in alcool lunghi prismi leggermente colorati in giallo, che rispondono alla formola: $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3]^+ \text{Pt Cl}^6$.

	Calcolato	Trovato	
Au	29,74	29,38	29,61
Pt	14,69	14,42	14,36
Cl	16,04	—	15,92

Ma il prodotto più notevole che si ottenne dal cloruro di auro-trifenilfosfina fu un solfato prodotto in begli aghi incolori per soluzione del sale in acido solforico concentrato a freddo, e successiva aggiunta d'acqua.

L'analisi porta alla formola: $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3]^+ \text{SO}^4$.

	Calcolato	Trovato	
Au	38,88	38,55	38,62
SO ⁴	9,46	9,18	9,21

Derivati ammoniacali.

Come si è detto, tutti e tre i cloruri complessi studiati sono solubilissimi a freddo in piridina, e questo parrebbe indicare tendenza alla formazione di complessi con questa base organica: allo stato solido però non è stato possibile ottenerli. La soluzione piridinica del cloruro di auro-fosfito di metile si decompone a bagno maria, e a temperatura ordinaria non cristallizza.

Le altre due ridanno a bagno maria e a temperatura ordinaria i cloruri complessi ben cristallizzati. Tutte e tre poi le soluzioni piridiniche per aggiunta d'acqua riprecipitano i sali indecomposti. Nessun risultato pure si ebbe dall'azione di piridina sui complessi sciolti in etere o in tetracloruro di carbonio.

Si ottengono invece con una certa facilità i composti ammoniacali del cloruro di auro-fosfito di metile e del cloruro dell'auro-trietilfosfina. Il cloruro di auro-trifenilfosfina, come si è detto, è insolubile affatto in ammoniaca.

Il cloruro di auro-amino-fosfito di metile: $\text{Au} \cdot \text{P}(\text{OCH}^3)^3 \cdot (\text{NH}^3)^2 \text{Cl}$ si può precipitare facendo gorgogliare gas ammoniacco secco in una soluzione satura di cloruro di auro-fosfito di metile in tetracloruro di carbonio anidro: ma siccome questa soluzione ha una piccola concentrazione, così in contatto coll'ammoniaca si intorbida appena. Si può invece preparare a caldo una soluzione concentrata e conservarla fino a temperatura ordinaria inalterata. In questa soluzione soprasatura a freddo il gas ammoniacco provoca un abbondante precipitato bianco fioccoso. Più facilmente si prepara il composto ammoniacale da una soluzione di cloruro di auro-fosfito di metile in ammoniaca. Questa non deve concentrarsi a bagno maria, perchè a quella temperatura l'ammoniaca si svolge prima che la sostanza si sia deposta.

La cristallizzazione del composto avviene benissimo invece a freddo, da una soluzione molto concentrata che si prepara molto facilmente versando poche gocce d'ammoniaca sui cristalli di cloruro di auro-fosfito.

Lavorando invece con una soluzione diluita c'è pericolo che questa esali tutta l'ammoniaca prima che la soluzione concentrata abbia deposto il composto solido. Si vede quindi che la sostanza è in soluzione acquosa fortemente idrolizzata.

Dalla soluzione alcoolica satura di gas ammoniacco in cui il cloruro di auro-fosfito è pure molto solubile, non ottenni il derivato ammoniacale neanche a freddo.

Preparato in un modo o nell'altro, filtrato alla pompa e asciugato tra carta da filtro il nuovo composto è una polvere bianca che al microscopio appare costituita da cristalli prismatici grandi ricurvi raggruppati per la base. Osservando al microscopio una goccia di soluzione ammoniacale si vedono deporsi cristallizzazioni caratteristiche a foglia di felce a filamenti finissimi. Queste forme sono specifiche dei due derivati ammoniacali e distinguono nettamente le soluzioni che li contengono da quelle che contengono i due cloruri meno complessi, i quali cristallizzano sempre in forma di prismi aghiformi diritti, isolati.

Il cloruro di auro-amino-fosfito di metile fonde nettamente a 75°-76.

L'analisi diede i seguenti risultati che stanno colla formola:



	Calcolato	Trovato	
Au	50,48	50,66	50,58
Cl	9,06	9,22	9,18
N	7,16	7,04	6,95

Il sale solubilissimo in ammoniaca è invece poco solubile in acqua, il che indica un processo di idrolizzazione. È tanto poco stabile in soluzione

acquosa che l'aggiunta di qualche goccia di acido cloridrico precipita il cloruro di auro-fosfito di metile.

La soluzione acquosa dà un precipitato per aggiunta di acido cloroplatinico, ma l'analisi di questo precipitato non diede risultati concludenti, parendo piuttosto indicare un miscuglio di cloroplatinato della base aurosa e di cloroplatinato d'ammonio.

Il sale solido si conserva bene. L'acido cloridrico concentrato lo decompone precipitando tutto l'oro. L'acido solforico concentrato freddo lo scioglie con sviluppo di cloro.

Il cloruro di auro-amino-trietilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3 \cdot (\text{NH}^3)^2] \text{Cl}$, si ottiene cogli stessi metodi che il suo omologo sopra descritto.

Il precipitato fioccoso ottenuto dall'azione di gas ammoniacco su cloruro di auro-trietilfosfina in tetracloruro di carbonio si poté cristallizzare dall'alcool etilico. Una goccia di soluzione alcoolica portata sotto il microscopio mostrava prismi incolori, lunghi, ricurvi, raggruppati a foglie di felce. La sostanza in tubetto di vetro non mostra punto di fusione ma si decompone a partire da 90° e annerisce oltre i 150° .

Gr. 0,3560 di sostanza in stufa ad acqua hanno perso gr. 0,216 di peso, in stufa ad aria a 125° altri gr. 0,0022, a 145° altri gr. 1,011. Quindi a 100° avevano già perso più di quanto corrisponda ad una molecola di ammoniaca.

A 125° comincia a sublimare sul coperchio del crogiuolo una sostanza bianca lucente. Tenendo il crogiuolo sui 150° sublima parte della sostanza, il resto si decompone con residuo d'oro. Scaldando invece bruscamente al rosso la sostanza fonde in un liquido nerastro che bolle emettendo vapori bianchi.

L'analisi del sublimato mostra che contiene oro, ma probabilmente anche cloruro d'ammonio e non dà risultati concludenti.

L'analisi invece della sostanza cristallizzata concorda colla formula:



	Calcolato	Trovato	
Au	51,27	50,96	51,62
Cl	9,21	9,34	9,32
N	7,28	6,92	6,98

Il cloruro di auro-amino-trietilfosfina non è meno instabile del cloruro di auro-amino-fosfito di metile; è poco solubile nell'acqua, e la soluzione è precipitata per aggiunta di acido cloridrico.

Chimica. — *Sull'isomeria di struttura. Preparazione di seleniti asimmetrici* ⁽¹⁾. Nota di L. MARINO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

La teoria di Werner, estendendo il concetto di isomeria ai composti inorganici, permise di conoscere e classificare un numero non piccolo di isomeri appartenenti per lo più a combinazioni molto complesse. Però, dei vari tipi di isomeria, meno noto è senza dubbio quello dell'isomeria di struttura, mentre probabilmente esso comprende quei casi più semplici che meglio potrebbero prestarsi allo studio delle trasposizioni molecolari.

Secondo il mio modo di vedere, la ragione per cui si è poco sviluppato un tale studio, deve ricercarsi nella erronea credenza che il prodotto di reazione sia per le combinazioni inorganiche indipendente dalla natura dei suoi componenti. Il solfato di bario, si dice ad es., ha la stessa composizione e la stessa struttura, sia che esso provenga dall'azione dell'anidride solforica sull'ossido di bario, sia da quella dell'anidride solforosa sul perossido: ossia mancherebbe nelle combinazioni inorganiche, come dice Van t' Hoff ⁽²⁾ quella particolare rigidità che conserva al prodotto l'impronta della sua origine. Ora, da quanto è detto in seguito risulterebbe che anche fra esse, come fra i composti organici una certa dipendenza esista, per cui è assai probabile che si debba solo alla insufficienza dei nostri metodi di indagine, alla difficoltà di fissarne le condizioni genetiche, se ci troviamo spesso nell'impossibilità di far risaltare le differenze dei singoli e nuovi individui chimici.

Per illustrare sperimentalmente questa mia osservazione, ho iniziato una ricerca di cui pubblico in questa Nota i primi risultati, confermantì finora le idee suesposte, nonchè un caso di isomeria che mi par degno di esser conosciuto.

Dalle considerazioni esposte in un mio lavoro ⁽³⁾, sul risultato ottenuto per la reazione: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_3 + \text{O}$, deducevo che al solfito doveva spettare la struttura asimmetrica. Ora è noto come alcuni acidi semplici ad es.: HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_3 ⁽⁴⁾, siano tautomeri: possano quindi dare derivati isomeri.

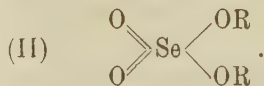
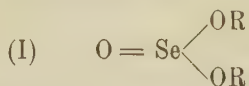
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Van t' Hoff, Vorles. über teor. und phys. Chem., p. II, pag. 79. Braunschweig 1903.

(3) Marino, Z. f. an. chem. Bd. 56 (1907), pag. 234.

(4) Hantzsch, Z. f. elektr. 8, 484. Vedi anche Palazzo, Rendic. Accad. Lincei, vol. XVII, 432.

Se però di queste sostanze si conoscono i rispettivi derivati alchilici, non è possibile preparare da essi sali metallici isomeri, che corrispondano ai rispettivi eteri, forse perchè, come dice Hantzsch ⁽¹⁾, il metallo più fortemente positivo tende a trasformare energicamente l'acido tautomero nel senso dell'aggruppamento atomico più negativo. Ora se è vero quanto io affermavo per l' H_2SO_3 , anche per l' H_2SeO_3 si dovrebbe giungere ad un selenito asimmetrico. E siccome coi metodi ordinari di preparazione i sali dell'acido selenioso hanno la struttura simmetrica, perchè dànno origine ad uno e medesimo etere ⁽²⁾, noi dovremmo ottenere in questo caso derivati isomeri corrispondenti ad una formola tautomera (II):



Nell'

Azione dell'acido selenioso sul biossido di piombo,

il risultato è diverso, a seconda delle condizioni in cui si opera. Se l'acido è diluito, la riduzione non ha luogo neppure per prolungata ebollizione. Per concentrazioni medie, si ha il selenito ordinario simmetrico con piccole quantità di seleniato. Per forti concentrazioni insieme col selenito ordinario si ha un sale giallo, purificabile nel modo più avanti descritto. La riduzione si eseguiva, come per l'acido solforoso, in presenza di biselenito sodico. Il biossido si impiegava umido, giacchè quello secco reagisce solo lentissimamente e per fortissime concentrazioni. Il biossido si lasciava su carta da filtro, fino ad avere una massa appena umida; su una piccola quantità di essa si determinava la quantità reale di PbO_2 nel modo solito, e venivano quindi pesate le quantità da impiegarsi nei differenti saggi, calcolando da esse le quantità necessarie di SeO_2 . L'anidride seleniosa venne sublimata due volte, dopo aver precedentemente allontanato le tracce di H_2SO_4 mediante $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ⁽³⁾.

Le fasi della reazione si seguivano nel seguente modo: in una bevutina si scioglieva SeO_2 in pochi cc. di acqua, indi poco alla volta si aggiungeva tanto $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ da combinare la più gran parte di SeO_2 come biselenito sodico; e poi il PbO_2 umido, ed il tutto si scaldava all'ebollizione fino a scomparsa del perossido. Dopo raffreddamento si filtrava il prodotto ottenuto (A), e nel filtrato (B) veniva dosato l'acido selenico. A questo scopo nella soluzione acida per acido acetico, si fa passare gas solfidrico per eliminare l' H_2SeO_3 . Nel liquido filtrato si determina l' H_2SeO_4 , dosando il se-

⁽¹⁾ Hantzsch, Berl. Ber. 35, 2717 (1902).

⁽²⁾ Michaelis und Landmann, Lieb. Ann. 241, 150. Vedi anche Palazzo, loc. cit.

⁽³⁾ Thomson, Berl. Ber. 2, 598.

lenio secondo il metodo di Gooch e Peirce ⁽¹⁾. Per dosare l'ac. selenico presente come seleniato di piombo nel composto (A), questo si faceva bollire con carbonato sodico e nel liquido filtrato diluito con acqua si operava come sopra.

TABELLA I.

PbO₂ umido gr. 2 (= gr. 0,92 PbO₂ reale) — SeO₂ gr. 1,6. — Esp. 1 e 2 con gr. 1,3 di Na₂CO₃ · 10H₂O. — Esp. 3 e 4 con solo H₂SeO₃. — Esp. 5, in pres. di gr. 0,52 di carbonato ammonico.

N. d'ord.	H ₂ O cc.	Prodotto A	Se (ac. selenico) B	Se (ac. selenico) A	Ossigeno %	100 PbO ₂ danno gr. Ossig.	OSSERVAZIONI
1	4	1,292	0,1895	0,0203	4,6	6,69	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto colorato in giallognolo.
2	6	1,2432	0,1864	traccie	4,1	"	Riscaldato a b. m.: prodotto colorato in giallognolo.
3	8	1,2260	0,1729	"	3,80	"	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto colorato in giallognolo.
4	16	1,2361	0,0545	0,1789	5,13	"	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto bianco; in alcuni punti giallognolo.
5	15	1,228	0,1698	0,0709	5,29	"	Riscaldato a fuoco diretto: prodotto quasi del tutto bianco.

La quantità di ossigeno messa in libertà è dunque inferiore a quella calcolata per la scomposizione di PbO₂ in PbO + O. Essa si avvicina tanto più al calcolato, quanto meno il prodotto è giallo. Da quanto è detto in seguito, e notando che in qualche caso ho potuto osservare lo sviluppo di traccie di ossigeno, si comprende come si possa spiegare questa piccola differenza. L'analisi qualitativa rivela intanto la presenza di selenito di piombo ed un sale giallo Pb₂Se₂O₇, isolato e purificato nel modo seguente:

Preparazione del sale Pb₂Se₂O₇.

In una bevuta di circa 100 cc. alla soluzione di gr. 25 di SeO₂ in 25 cc. di acqua, si aggiungono a poco a poco gr. 20 di Na₂CO₃ · 10H₂O e poi gr. 30 di PbO₂ umido (2 gr. = 0,94 PbO₂): si scalda cautamente a fuoco diretto fino alla temperatura di ebollizione ⁽²⁾, agitando con una bacchetta di vetro

⁽¹⁾ Gooch e Peirce, Z. f. an. chem. II, 249 (1896).

⁽²⁾ Giacchè non trovo alcun accenno sui danni che le soluzioni di H₂SeO₃, specialmente concentrate, arrecano, se vengono a contatto con la pelle, faccio notare che per aver tenuto bagnato alcuni minuti l'estremità del dito mignolo sotto l'unghia con soluzione di H₂SeO₃ (30 %) contenente H₂SeO₄ (8 %) ho dovuto riscontrare su me fenomeni generali di avvelenamento con vertigini e dolori acutissimi locali. L'ustione riscontrata era di 2° grado e la sensibilità tattile non ritornò che lentamente dopo circa 2 mesi. Localmente si depose selenio rosso.

fino a far scomparire ogni più piccolo grumo di biossido e finchè la massa non sia divenuta di un bellissimo color giallo. Allora si lascia deporre, e si lava per decantazione ripetutamente fino ad eliminazione della massima parte di acido selenioso. Il prodotto giallo si fa allora digerire a freddo per circa un'ora con 250 cc. di HNO_3 dil. (7-8 %) agitando di frequente; si lava per decantazione prima due volte con HNO_3 , indi con acqua fino ad eliminazione completa dell' HNO_3 . Quest'ultimo separa completamente dal sale giallo, tanto il selenito ordinario come le piccolissime quantità di seleniato. Si sprema poi alla pompa il prodotto ottenuto e si secca a 100° . Per determinare la composizione, dosai selenio e piombo. Il selenio fu pesato come tale su filtro tarato e seccato a 100° dopo averlo messo in libertà con HCl e KI secondo il metodo di Gooch e Peirce.

Nel liquido filtrato si dosava il piombo, evaporando a secchezza, scacciando con HNO_3 (1:1) tutto lo iodio e poi con HCl tutto l' HNO_3 . Dopo aver portato nuovamente a secco, ripresi con la quantità di acqua bollente sufficiente a tenere in soluzione il cloruro di piombo, acidificando, ove occorra, con qualche goccia di HCl . Da questo liquido, dopo aggiunta di acetato sodico, vien precipitato il piombo come cromato e poi raccolto e pesato su filtro seccato a 100° . In qualche caso si dosò per controllo il piombo sotto forma di solfato. Si ebbero i seguenti risultati:

- I. gr. 0,7334 di sale giallo diedero di selenio gr. 0,1710 e di PbCrO_4 gr. 0,6875.
- II. gr. 0,9630 di sale giallo diedero di selenio gr. 0,2231 e di PbCrO_4 gr. 0,9070 (altra preparazione).
- III. gr. 0,8800 di sale giallo diedero di selenio gr. 0,2045 e di PbCrO_4 gr. 0,829 (preparazione diversa).
- IV. gr. 0,9472 di sale giallo diedero di Se gr. 0,2180 e { preparaz. preced.
gr. 1,1276 " " " PbSO_4 " 0,9962 }

da cui:

Calcolato per		Trovato %			
$\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$		I	II	III	IV
$\text{Pb}_2 = 158,2$	60,43	60,54	60,32	60,29	60,35
$\text{Se}_2 = 413,8$	23,10	23,31	23,16	23,23	23,01
$\text{O}_7 = 112,0$	16,47	—	—	—	—
684,0	100,00				

Questo composto è una finissima polvere cristallina, di un bel colore giallo di zolfo, praticamente insolubile in acqua, in HNO_3 e H_2SO_4 diluiti.

In HCl di concentrazione media si scioglie con sviluppo di cloro.

Bollito a lungo con HNO_3 conc. da selenito ordinario, e per aggiunta di acqua si ha una soluzione limpida.

Da una soluzione di KI acida anche solo per ac. acetico, mette istantaneamente lo iodio in libertà.

Con K_2CO_3 (10-15 %) dà lentamente biossido di piombo, subito se si porta il liquido all'ebollizione.

Negli idrati alcalini KOH, NaOH si scioglie completamente.

L' H_2S lo decompone precipitando tutto il piombo e tutto il selenio sotto forma di solfuro, mentre nel liquido non si riscontra traccia di H_2SeO_4 .

Con soluzione di $H_2C_2O_4$ svolge per la temperatura dell'ebollizione quantitativamente CO_2 , agendo così da energico ossidante.

Non contiene acqua di cristallizzazione e scaldato per varie ore fra 200-250° non perde che tracce minime di acido selenioso.

Queste reazioni provano che si tratta di un composto definito e non di un miscuglio di selenito o seleniato di piombo. Che quest'ultimo non sia presente vien confermato anche dalla seguente esperienza:

gr. 1,00 di $PbSeO_4$ si sciolgono in pochi minuti in cc. 40 di soluzione di NH_3 al 2,7°/100 dopo aggiunta di gr. 6 di tartrato ammonico.

gr. 1,00 di $Pb_2Se_2O_7$ trattati nell'identico modo, non lasciano passare in soluzione se non tracce piccolissime, dovute forse ad un principio di decomposizione.

Il prodotto rimasto indisciolto, lavato prima con acqua e tartrato ammonico e poi con acqua sola, raccolto su filtro e seccato a 100° ha la stessa composizione del sale da cui si è partiti.

Azione del Carbonato potassico sul $Pb_2Se_2O_7$.

Circa 1 gr. di composto l'ho fatto digerire per 4-5 ore con gr. 2 di K_2CO_3 in 50 cc. di acqua. Raccolto poi su filtro il PbO_2 e lavatolo con acqua, dosai, facendo agire l'HCl, volumetricamente nel modo solito lo iodio da esso messo in libertà nel ioduro di potassio, mediante una soluzione N_{10} di iposolfito sodico. Si ebbe il seguente risultato:

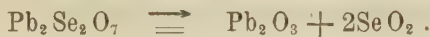
gr. 1,0583 di $Pb_2Se_2O_7$, trasformato in PbO_2 liberò con HCl tanto iodio dal KI da richiedere di Iposolfito N_{10} cc. 28,9;
per cui:

	Trovato %	Calcolato %
PbO_2	32,8	36,25

ossia una molecola di $Pb_2Se_2O_7$ dà una molecola di PbO_2 e una molecola di PbO. Questo vien confermato anche dalla

Azione degli alcali caustici.

Dalla soluzione limpida del $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, in NaOH 15 %, l' HNO_3 diluito (4-5 %) precipita del sesquiossido (¹), ciò che mostra essere avvenuta la scissione seguente:



Trasformazione del $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ nel suo isomero.

Il composto $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, fino a 180° rimane inalterato; solo il colore giallo è divenuto temporaneamente più intenso. Dopo 180° il colore giallo lentissimamente diminuisce, e dopo circa 6 ore a 200° dà un corpo cristallino bianchissimo di eguale composizione centesimale. Infatti

gr. 0,8330 di sostanza diedero di Se gr. 0,1908 e di PbC_2O_4 gr. 0,7890.

Da cui

	Trovato	Calcolato per $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$
Pb	60,67	60,43
Se	22,91	23,10

Il sale bianco ottenuto si differenzia anche per le seguenti reazioni:

Si scioglie in HNO_3 diluito a freddo.

Bollito coi carbonati alcalini non dà più PbO_2 .

Se in quest'ultimo caso si filtra il liquido ottenuto ed al filtrato si aggiunge acido acetico, indi H_2S , solo una parte del selenio precipita, mentre l'altra parte rimane nel liquido sotto forma di ac. selenico. [gr. 0,9804 di $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ già scaldato a 200° e bianco diedero di Se (quale H_2SeO_4) gr. 0,1078 a cui corrisponde di PbSeO_4 , 48,63 %. Calc. 51,17].

Ogni molecola di $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ dà dunque una molecola di selenito ed una molecola di seleniato di piombo, per azione dell' H_2S .

Con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ il sale bianco non svolge più, per la temperatura di ebollizione, CO_2 : quindi ha perduto le sue proprietà ossidanti.

Che il sale non si sia decomposto in un miscuglio di selenito e seleniato di piombo, lo prova la seguente esperienza:

gr. 0,9863 di sale bianco (200°) furon fatti digerire per 72 ore con 6 gr. di tartrato ammonico e 40 cc. di soluzione di NH_3 al 2,7⁰⁰%. Il residuo, posto su filtro e lavato con tartrato ammonico, fu sciolto in HCl e fatto bollire in presenza di eccesso di KI .

Si ebbero così gr. 0,170 di Se, ossia $\text{Se} = 17,23\%$, mentre il calcolato è 23,10.

(¹) Sulla composizione e sulla struttura di questo sesquiossido, riferirò in una prossima Nota.

Lasciando a contatto il sale con il tartrato ammonico ammoniacale per sole 4-5 ore, si ha $\text{Se} = 22,2\%$, mentre il calcolato è 23,10.

In identiche condizioni, da un miscuglio equimolecolare di PbSeO_3 e PbSeO_4 si asporta subito tutto quanto il seleniato. La differenza in meno deve dunque ascriversi, più che ad una parziale solubilità, ad un principio di decomposizione dovuta all'alcalinità del liquido.

Azione del permanganato di potassio sui due isomeri.

A fine di confermare la costituzione che le anzidette reazioni farebbero attribuire a questi nuovi composti, ho determinato la quantità di ossigeno che il sale poteva fissare per ossidazione. A questo scopo serve bene il permanganato.

Per 0,8 — 0,95 di sostanza, i numeri più costanti si ebbero operando nelle seguenti condizioni: gr. 0,8250 di sale bianco sospeso in cc. 150 di H_2O contenente 9 cc. di H_2SO_4 conc. furono fatti digerire per circa mezz'ora a $40-50^\circ$, agitando di frequente con 50 cc. di $\text{KMnO}_4 \text{ N}_{10}$. Si aggiunsero allora 50 cc. di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ N}_{10}$ e nel liquido filtrato si titolò (per $50-60^\circ$) l'eccesso di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con $\text{KMnO}_4 \text{ N}_{10}$. Si consumarono perciò di $\text{KMnO}_4 \text{ N}_{10}$ cc. 26. Da cui:

Trovato	Calcolato O %
2,52	2,34

Il sale giallo in tali condizioni è invece stabile; col lungo riscaldamento a 80° in presenza di KMnO_4 e H_2SO_4 si libera però H_2SeO_3 ed allora si richiedono 2 atomi di ossigeno per l'ossidazione. Infatti:

gr. 0,9035 di $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ giallo consumarono di $\text{KMnO}_4 \text{ N}_{10}$ cc. 48; donde:

Trovato	Calcolato $\text{O}_2\%$
4,20	4,67

La differenza in meno deve cercarsi nelle piccole quantità di sale giallo non ancora decomposto.

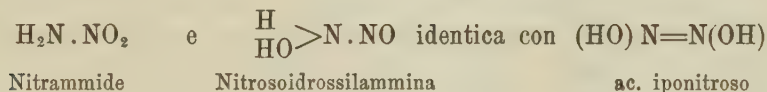
Sulla costituzione dei due isomeri.

L'insieme di tutte queste reazioni qualitative e quantitative induce a ritenere come assai probabili le seguenti formole di costituzione:

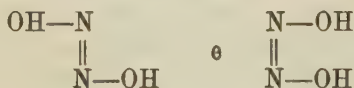


Esse spiegano assai bene l'origine dei vari prodotti di demolizione ottenuti per mezzo degli alcali caustici, dei carbonati alcalini, dell'idrogeno solforato, del permanganato.

Da esse risulta chiaramente a che cosa è dovuta l'isomeria dei due sali, e come la loro genesi sia collegata coll'asimmetria dell'acido selenioso. L'azione degli alcali caustici sul sale giallo e del permanganato sul sale bianco sono soprattutto interessanti, perchè con la 1^a resta fissata la struttura dell'aggruppamento atomico Pb_2O_3 , onde, data la presenza di solo H_2SeO_3 e le altre reazioni, si deve ammettere come assai probabile l'altro aggruppamento $—SeO_2—SeO_2—$. Con la 2^a resta comprovata l'avvenuta trasposizione intramolecolare di un solo atomo di ossigeno, con relativa diminuzione del grado di valenza del selenio. Se poi si consideri che Pb_2O_3 si scioglie in HCl senza sviluppo di cloro (¹), al pari dell'anidride seleniosa SeO_2 , e che nel composto giallo non vi è contenuto seleniato, si comprende facilmente come le proprietà ossidanti dianzi osservate siano da attribuirsi esclusivamente alla presenza dell'acido selenioso asimmetrico. Si devono perciò ritenere i due sali studiati come un primo esempio di vera isomeria inorganica di struttura, e tanto più interessante in quanto che essi sono derivabili da due forme isomere di uno stesso acido. Esempî di questo tipo non erano finora noti in chimica inorganica, ove si prescinda dal discusso caso di isomeria fra (²)



composti che Hantzsch (³) vorrebbe considerare come stereoisomeri



Quest'ipotesi di Hantzsch è però poco probabile, come già Angeli (⁴) ebbe a notare, perchè la nitrammide è un derivato dell'acido nitrico e come tale i due atomi di ossigeno debbono trovarsi uniti ad uno e medesimo atomo di azoto, ed anche perchè la nitrammide con diazometano dà come prodotto principale la dimetilnitrammina $(CH_3)_2N.NO_2$ (⁵), per cui i due composti possono ritenersi quali isomeri di struttura.

Il caso qui studiato si presta poi ad un'altra interessante considerazione. Quando si fa reagire PbO_2 con soluzioni poco concentrate di H_2SeO_3 , si ottiene soprattutto l'ordinario $PbSeO_3$ accanto a poco $PbSeO_4$ e tracce

(¹) Seidel, I. pr. Chem. [2], 20-200; Dammer, II, Bd. II, th. 577.

(²) Werner, N. Anschauungen auf d. Geb. der Anorg. Chem. Braunschweig (1905), pag. 176.

(³) Hantzsch, Liebig Ann. 291, 317.

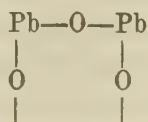
(⁴) Angeli, *Ueber einige Sauerstoffhaltige Verbind. des Stickstoff*, Ahrens Sammlung Chem. Vorträge (1908), pag. 43.

(⁵) Heinke, Berl. Ber. 31-1395.

di $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$. Si avrebbe allora un caso analogo a quello osservato fra PbO_2 e SO_2 e quindi una nuova conferma in favore della probabile formula di struttura ⁽¹⁾ ammessa



Quando però, il biossido reagisce con una soluzione assai concentrata di H_2SeO_3 in presenza di NaHSeO_3 , allora da due molecole di PbO_2 si elimina un solo atomo di ossigeno, ed entra in combinazione con l' H_2SeO_3 l'aggruppamento atomico:



quale si è dedotto dalle sopradescritte reazioni. Questo comportamento fa pensare alla possibilità di esistenza di molecole doppie di biossido di piombo, e si sarebbe senz'altro indotti a ritenere l'esempio considerato come una dimostrazione sperimentale della probabile isomeria dei biossidi, alla quale già accennavano Luther e Schilow ⁽²⁾ nel loro interessantissimo lavoro sulla sistematica e sulla teoria dei processi coniugati di ossidazione e riduzione.

Interessa però far rilevare come i campi di stabilità delle due forme isomere vengano delimitati dalla concentrazione e dal potere riducente dell'acido, quasichè in soluzione concentrata possano reagire soltanto molecole doppie Pb_2O_4 ed in soluzione più diluita molecole semplici PbO_2 ⁽³⁾.

Sono in corso di studio altre esperienze, le quali tendono ad illustrare meglio queste interessanti relazioni e ad estendere ad altri casi quanto è stato accennato nella presente Nota.

⁽¹⁾ Marino, Z. f. an. chem. 56 (1907), pag. 343.

⁽²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 46 (1903), 810.

⁽³⁾ Data l'insolubilità di tutti questi composti nei solventi ordinari, non ho ancora potuto stabilire la loro grandezza molecolare, che senza dubbio chiarirebbe assai meglio le suddette reazioni.

Chimica. — *Selenio e iodio*. Nota di G. PELLINI e S. PEDRINA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia. — *Sull'origine dei movimenti respiratori dei pesci. L'importanza dell'ambiente fisico* ⁽¹⁾. Nota del dott. UGO LOMBROSO, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Nel 1873 Gréhant e Picard ⁽²⁾, lavorando sotto la direzione di Claude Bernard, fecero l'interessante osservazione che quando un pesce ha cessato di respirare, per esser stato tenuto, fino a diventar asfittico, in acqua priva di ossigeno, può riprendere a respirare se rimesso in acqua aerata, a condizione però, che la parte anteriore del muso venga a contatto col liquido. Se si immerge con tutto il corpo in acqua aerata, fuorchè col muso, la respirazione non riprende. Gréhant e Picard indussero da queste osservazioni la conclusione teoricamente importante che i movimenti respiratori nei pesci sono determinati da stimoli periferici. Ma queste osservazioni non ebbero seguito, perchè nè essi nè altri le continuarono, e lo studio della respirazione dei pesci rimase abbandonato quasi completamente fino a questi ultimi anni, quando specialmente per merito di Bethe ⁽³⁾ e Van Rynberk ⁽⁴⁾ si ebbe una generale ripresa di ricerche su questo argomento.

È stato Bethe che per aver nel 1903 riemessa la teoria di Gréhant e Picard, ha sollevato intorno al problema dell'origine dei movimenti respiratori nei pesci, vivi dibattiti, e data occasione ad un gran numero di ricerche di controllo. Al Van Rynberk poi spetta il merito d'aver indicato (1905) un metodo semplice ed esatto per la registrazione grafica dei movimenti respiratori, sussidio indispensabile allo studio minuto dei fenomeni meccanici della respirazione di questi animali.

Secondo Bethe i movimenti respiratori dei pesci sono di natura nettamente riflessa; il contenuto gassoso del loro sangue non avrebbe alcuna im-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma.

(²) N. Gréhant et Picard, *De l'asphyxie et de la cause des mouvements respiratoires chez les poissons*. C. R. de l'Académie des Sciences, T. 76, 1 sem. n. 10, pag. 646, Paris, 1873.

(³) A. Bethe, *Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems*, Leipzig, 1903.

(⁴) G. Van Rynberk, *Ricerche sulla respirazione dei pesci*. Rend. Acc. dei Lincei, vol. 14, serie 5^a, sem. 2^o, fasc. 9, 10, 12; seduta 5, 19 Novembre e 17 Dicembre 1905, pp. 443, 530, 708, Roma e G. Van Rynberk, *Recherches sur la respiration des poissons*. Archives ital. de Biologie. T. 45, fasc. 2, pag. 183, Turin.

portanza per l'origine dei movimenti respiratori, massima invece sarebbe l'importanza dello stimolo continuo esercitato sulla muccosa orobranchiale dal contatto dell'acqua.

Non entrerò qui nella disanima delle esperienze di Bethe e d'altri intorno all'azione dei gas del sangue sul centro respiratorio, limitandomi a riferire quelle che sembrano appoggiare direttamente la tesi dell'origine riflessa degli atti respiratori nei pesci.

Anzitutto Bethe conferma l'osservazione già fatta nel 1895 da Schönlein e Willem⁽¹⁾, che la frequenza respiratoria dei pescicani (Scilli) si può modificare a volontà, aumentando o diminuendo la quantità d'acqua introdotta a scopo di respirazione artificiale, per uno degli sfiatatoi nella cavità orobranchiale. Conferma pure l'osservazione degli stessi autori, che quando si interrompa bruscamente la circolazione dell'acqua respiratoria, anche i movimenti respiratori si arrestano bruscamente. Parimenti vide cessare del tutto i movimenti respiratori quando ebbe resa insensibile la muccosa orobranchiale coll'applicazione locale d'una soluzione di cocaina.

Da queste osservazioni Bethe conclude che i movimenti respiratori sono nei pesci, d'azione riflessa e determinati dallo stimolo continuo esercitato dal contatto dell'acqua sulla muccosa orobranchiale.

Contro questa teoria Van Rynberk⁽²⁾ oppose pel primo alcune considerazioni ed esperienze. Innanzi tutto rilevò che non gli riuscì mai di ottenere colla cocainizzazione della muccosa orobranchiale nè di pescicani, nè di teleostei, un arresto dei movimenti respiratori, che non fosse accompagnato da una scomparsa totale dei riflessi cutanei. Egli quindi conclude che rimane il dubbio che il cessare della respirazione in quei casi fosse la manifestazione parziale d'una narcosi vera e propria. Alla stessa conclusione in base ad analoghe esperienze vennero pure Jshihara⁽³⁾ e Westerlund⁽⁴⁾. Anzi Jshihara poté osservare qualche volta, l'insensibilità completa della muccosa orobranchiale, senza che fossero cessati i movimenti respiratori. In tutti gli altri suoi esperimenti trovò che la respirazione cessava soltanto quando tutti i riflessi erano aboliti, onde conclude che in quei casi anche i centri dovevano essere compromessi dal narcotico. La dimostrazione definitiva di questa supposizione venne portata da Westerlund il quale ripeté l'esperienza della cocainizzazione in pesci cui aveva esciso il cuore, per abolire colla circolazione la possibi-

(1) K. Schönlein e W. Willem, *Beobachtungen über den Kreislauf und Respiration bei einigen Fischen*. Zeitschr. f. Biol. Bd. 32, pag. 511, 1895. Leipzig.

(2) Van Rynberk, loc. cit.

(3) M. Jshihara, *Bemerkungen über die Atmung der Fische*, Zentralbl. f. Physiol. Bd. 20. N. 5, S. 157, 1906. Wien.

(4) A. Westerlund, *Studien über die Atembewegungen der Karausche mit besonderer Rücksicht auf das verschiedene Gasgehalt des Atemwassers*, Skand. Arch. f. Physiol. Bd. 18, pag. 263, 1906. Leipzig.

lità che il veleno, applicato alla muccosa orobranchiale, potesse pervenire ai centri nervosi. Ora mentre negli animali integri, quando si applicava la cocaina, la respirazione cessava dopo 10 minuti; nei pesci senza circolazione, i movimenti respiratori persistevano ancora dopo 80 minuti.

La seconda obiezione mossa da Van Rynberk alla teoria di Bethe è che l'acqua non può costituire lo stimolo di contatto specifico per la provocazione riflessa dei movimenti respiratori dei pesci, perchè è di comune nozione che i pesci anche nell'aria continuano e per un tempo lunghissimo ad eseguire atti respiratori ben coordinati. Infatti già Flourens ⁽¹⁾ nel 1870 aveva esposta quest'osservazione, e Noè ⁽²⁾ nel 1893 aveva aggiunto che il ritmo respiratorio rimane abbastanza regolare per un numero discreto di ore, e solo dopo molto tempo si altera profondamente. Queste osservazioni vennero illustrate ulteriormente da diversi autori che pubblicarono numerosi tracciati grafici dei movimenti respiratori di pesci nell'aria. Ricordo qui, Jshihara ⁽³⁾ (1906), Westerlund ⁽⁴⁾ (1906), Kuiper ⁽⁵⁾ (1906), Lombroso ⁽⁶⁾ (1907), Kolff ⁽⁷⁾ (1907), Baglioni ⁽⁸⁾ (1907).

Dal complesso di queste ricerche sembrerebbe scaturire che gli stimoli provenienti dalla muccosa orobranchiale non siano indispensabili per mantenere il ritmo respiratorio, ed in ogni modo che la natura fisica, acqua od aria, dell'ambiente di contatto colla mucosa respiratoria, sia indifferente.

Però queste esperienze non apportavano alcuna luce sul fenomeno descritto da Gréhant e Picard.

Le ricerche recentissime di due autori, sembrano appoggiarla in qualche modo. Deganello ⁽⁹⁾ (1907) trovò che alcuni nervi sensitivi della muccosa

⁽¹⁾ Flourens, *Expériences sur le mécanisme de la respiration des Poissons*, Ann. des Sc. nat., tom. 20, 1830.

⁽²⁾ J. Noè, *Variation avec l'habitat de la resistance des Poissons à l'asphyxie dans l'air*, C. R. de la Soc. d. Biol., pag. 1049, 1893, Paris.

⁽³⁾ Jshihara, loc. cit.

⁽⁴⁾ Westerlund, loc. cit.

⁽⁵⁾ Taco Kuiper, *Untersuchungen über die Atmung der Teleostier*, Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 117, h. 1, S. 1-104, 1907, Bonn.

⁽⁶⁾ Ugo Lombroso, *Ueber einige besondere Regulationsvorgänge der Atmungsbewegungen bei Knochenfischen*, Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 119, h. 1, S. 1, 1907, Bonn.

⁽⁷⁾ W. M. Kolff, *Sulla fisiologia del cuore dei pesci teleostei*. Rend. della R. Accademia dei Lincei, Cl. di sc. fis. mat. e nat., vol. 16, serie 5^a, sem. 2^o, fasc. 7^o, pag. 479, Roma, 1907. — W. M. Kolff, *Sur la physiologie du coeur des poissons téléostéens*, Archives italiennes de biologie, T. 48, fasc. 3, pag. 337, Turin, 1908 e W. M. Kolff, *Untersuchungen über die Herztätigkeit bei teleostiern*, Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 120, S. 37, 1908, Bonn.

⁽⁸⁾ S. Baglioni, *Der Atmungsmechanismus der Fische*. Zeitschr. f. Allgem. Physiologie. Bd 7, h. 2, S. 177, Jena, 1908.

⁽⁹⁾ U. Deganello, *Gli ordegni nervosi periferici del ritmo respiratorio nei pesci teleostei*, Rend. R. Accad. dei Lincei, Cl. di sc. fis. mat. e nat., vol. 16, serie 5^a, sem. 2^o,

orale sembrano possedere un vero tono, rispetto al centro respiratorio, nel senso che quando essi vengono recisi, la frequenza dei movimenti respiratori diminuisce notevolmente. Conclude il suo lavoro rilevando, senza però esagerarla « l'importanza da attribuirsi agli stimoli periferici (svolgentesi specialmente nel campo della mucosa orale del labbro superiore e degli archi branchiali) come eccitatorio del meccanismo respiratorio dei pesci ossei ».

Baglioni (1907) ⁽¹⁾ poi scrisse d'aver osservato che l'arresto respiratorio passeggero, che normalmente si osserva nei pesci portati all'aria, cede tosto se si immergono col capo nell'acqua od in una soluzione acquosa (latte, sangue defibrinato) mentre persiste indefinitivamente quando si immergono col capo nell'olio. Baglioni perciò conclude che l'acqua e le soluzioni acquose costituiscono lo stimolo specifico adeguato per il ristabilirsi dei movimenti respiratori dopo il loro arresto per l'allontanamento dall'acqua: altri liquidi come l'olio d'oliva non possono sostituire l'acqua sotto questo riguardo.

*
* *

Nel corso di ricerche istituite allo scopo di determinare gli scambi respiratori gassosi dei pesci in speciali condizioni d'ambiente, ho avuto campo di fare alcune esperienze che interessano direttamente anche il problema dell'importanza dell'elemento in contatto colla mucosa orobranchiale per i movimenti respiratori.

Io volli far soggiornare dei pesci in un liquido che non contenesse ossigeno e non sciogliesse l'anidride carbonica. Un liquido che soddisfa a questi desiderati senza essere nel contempo tossico, è rappresentato dai comuni olii: olio di vasellina, di mandorle dolci, d'oliva.

Questi presentano inoltre il vantaggio di non mescolarsi coll'acqua, per cui viene con essi eliminata qualsiasi influenza dell'acqua sulla respirazione.

Per trasportare l'animale nel nuovo ambiente, in qualche caso, tolto dalla vasca era immerso in esso; in altri casi per evitare con tale trasporto, il contatto con l'aria, l'animale era fissato in un apparecchio di contenzione in una bacinella riempita nella metà inferiore con acqua, superiormente con olio: estraendo quindi l'acqua con un sifone, l'olio scendeva a prenderne il posto.

Ora nelle esperienze in questione (eseguite su due specie di pesci teleostei di acqua dolce *Barbus fluviatilis*, *Telestes muticellus*) osservai in rapporto al problema speciale che qui mi limito a trattare, quanto segue:

tasc. 4°, pag. 279, Roma, 1907 e U. Deganello, *Die peripherischen, nervösen Apparate des Atmungsrythmus bei Knochenfischen*. Arch. f. d. ges. Physiol. Bd 123 h. 1, S. 40, Bonn.

⁽¹⁾ Baglioni, loc. cit.

In genere tutti i pesci che furono fatti soggiornare in uno degli olii sopra nominati, mostrano di sopportare questo cambiamento d'ambiente con notevole indifferenza. I movimenti respiratori continuano ininterrotti, perfettamente coordinati e regolari, intermezzati ogni tanto dai noti movimenti cosiddetti *espulsivi* o *di tosse*. Soltanto la frequenza, specialmente dei primi tempi appariva alquanto diminuita, mentre era aumentata l'ampiezza dell'escursione.

Gli esemplari non fissati in apparecchio di contenzione dopo un soggiorno più o meno prolungato nell'olio mostravano ogni tanto una certa irrequietezza in rapporto forse, coll'incipiente asfissia. Tentavano di raggiungere la superficie del liquido, compivano movimenti respiratori esagerati, dispoici. Poi subentravano periodi di calma. I movimenti respiratori andavano dopo un certo tempo, sempre diminuendo, ed in un ultimo periodo, che precedeva il loro arresto completo, erano ridotti ad un movimento degli opercoli mentre la bocca era pressochè immota in posizione di semi-apertura.

La sopravvivenza degli animali in queste condizioni variò da 2 a 5 $\frac{1}{2}$ ore.

Per documentare la descrizione riassuntiva ora esposta, riferisco alcuni protocolli e tracciati grafici delle mie esperienze.

N. I. — 7 gen. 1908. *Telestes muticellus* peso gr. 45. Frequenza respiratoria 92 al minuto (dopo che è stato trasportato in una piccola bacinella d'acqua). Temp. 13° C.

Ore 14,30. — Viene introdotto in una bacinella contenente olio. Senza contenzione. Frequenza respiratoria 82 al minuto. Movimenti esagerati.

Ore 14,40. — Frequenza respiratoria 88.

Ore 14,45. — Agitatissimo; tenta di salire alla superficie. Frequenza respiratoria 84.

Ore 14,55. — Frequenza respiratoria 62.

Ore 15,10. — Frequenza respiratoria 58.

Ore 15,30. — Frequenza respiratoria 50; l'animale giace sul fianco.

Ore 15,50. — Frequenza respiratoria 54.

Ore 16,10. — Frequenza respiratoria 48, movimenti molto limitati.

N. II. — 10 febr. 1908. *Telestes muticellus*. Peso gr. 60. Frequenza respiratoria, calmo nella vasca 32. Dopo esser stato introdotto in una bacinella 98. Temp. 12° C.

Ore 17,20. — Un minuto dopo esser stato introdotto nella bacinella contenente olio. Frequenza respiratoria 92.

Ore 17,30. — Frequenza respiratoria 72; irrequieto.

Ore 17,40. — Frequenza respiratoria 48.

Ore 17,50. — Frequenza respiratoria 32; giace sul fianco.

Ore 18,00. — Frequenza respiratoria 34.

A questi protocolli di pesci liberi, senza contenzione, aggiungo alcuni tracciati dei movimenti respiratori di due pesci fissati nell'apparecchio di contenzione. Le grafiche sono ottenute col metodo di registrazione indicato

da Van Rynberk e descritto ampiamente da Kuiper. Le figg. 1, 2, 3, rappresentano tracciati dei movimenti di un *Telestes* che dall'acqua passò direttamente nell'olio. Le figg. 4, 5, invece rappresentano tracciati di un

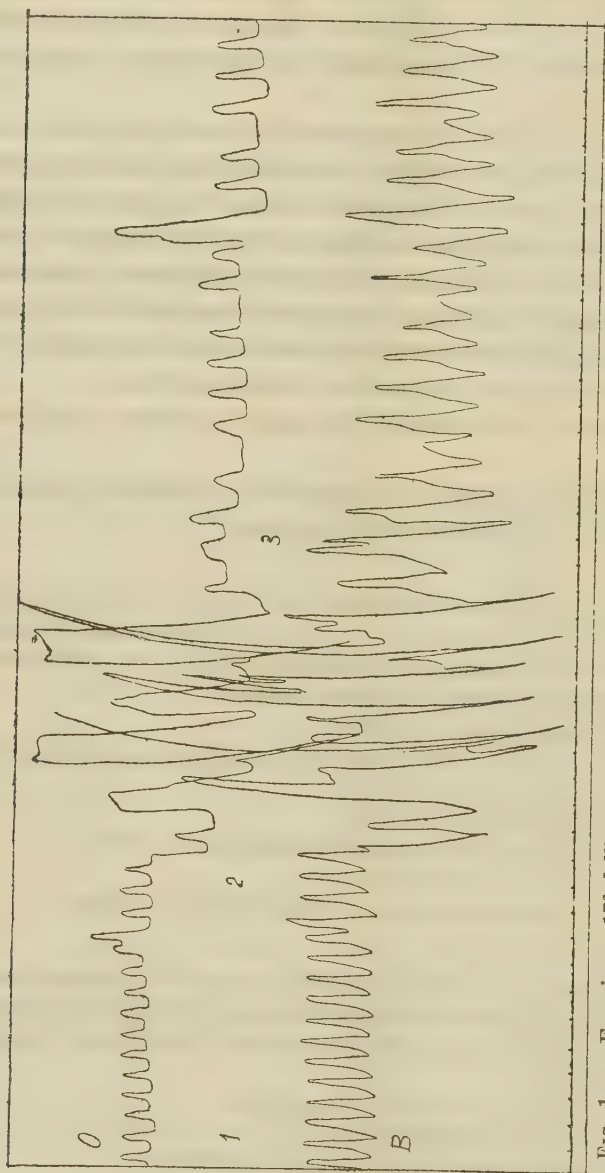


Fig. 1. — Esperienza 17^a dell'11 marzo 1908. *Telestes muticellus*. Riga superiore: movimenti dell'opercolo; riga inferiore: movimenti della mascella. Tempo = 1". — Da 1-2, in acqua. Nel punto 2 si sostituisce rapidamente l'acqua con olio di vasellina. Da 2-3 breve periodo di vivace reazione. Da 3 in poi i movimenti respiratori ritornano più regolari.

Barbus che dall'acqua passò nell'aria e da questa nell'olio. Come appare chiaramente da questi tracciati, i movimenti respiratori continuano ininterrotti tanto nell'aria che nell'olio. Soltanto nel momento di passaggio da un ambiente all'altro si notano alcuni vivaci movimenti reattivi. Ma acquieta-

tisi gli animali, i movimenti ritornano apparentemente ben coordinati, e persistono così nell'aria come nell'olio per lunghissimo tempo.

Emerge da queste esperienze che non è affatto vero che l'acqua costituisca l'unico stimolo periferico specifico indispensabile perchè si possano determinare movimenti respiratori ben coordinati.

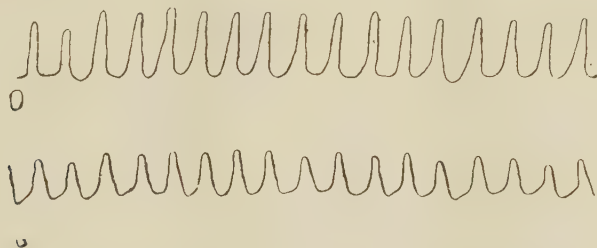


FIG. 2. — La stessa esperienza. I movimenti respiratori dello stesso pesce dopo 50' che si trova in olio di vasellina. O, = opercolo; b, = bocca. Tempo = 1".

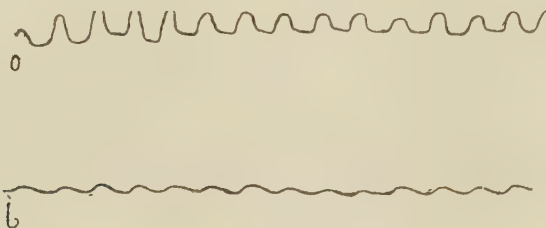


FIG. 3. — La stessa esperienza. I movimenti respiratori dello stesso pesce dopo 1 ora e 15' che si trova in olio di vasellina. O, = opercolo; b = bocca. Tempo = 1".

È bensì vero che quando si cambia l'ambiente fisico normale nel quale l'animale si trova, sostituendolo con olio, si osservano nei loro movimenti respiratori alcune particolari differenze rispetto ai normali. Ma il fattore semplicemente meccanico che necessariamente in queste ricerche entra in gioco, cioè la diversa resistenza opposta dall'olio e dall'acqua ai movimenti respiratori, sembra sufficiente a spiegare queste differenze, senza voler con ciò escludere *a priori* un'influenza di eventuali stimoli esercitati da queste sostanze sulla superficie del corpo ⁽¹⁾.

(¹) Ho eseguito anche ricerche di confronto fra i movimenti respiratori quando il pesce si trova in acqua priva di gas e quando si trova in olio. Queste mi hanno dato risultati corrispondenti a quelli che ho ora esposti.

Non affronto per ora il problema più generale, se cioè i movimenti

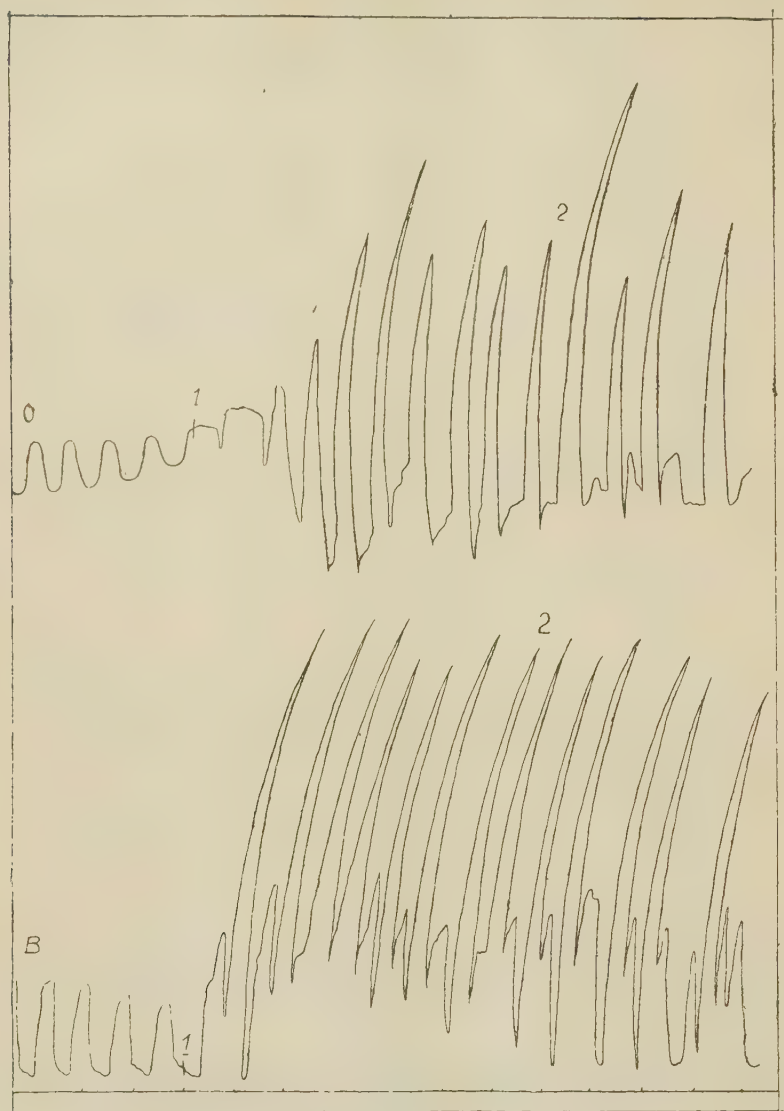


FIG. 4. — Esperienza 14^a, 8 Marzo 1908. *BARBUS FLUVIATILIS*. — Riga superiore movimenti dell'opercolo. Riga inferiore, movimenti della mascella. Tempo = 1". I movimenti respiratori sono compiuti in acqua fino al punto segnato 1, quando si sottrae pressochè istantaneamente l'acqua con un grosso sifone. Da 1 a 2 movimenti respiratori appena il pesce respira nell'aria.

respiratori siano o no determinati da stimoli periferici, solo mi preme far

notare che nessuno degli argomenti che si erano addotti in sostegno di questa teoria: specificità della mucosa orobranchiale quale organo recettore

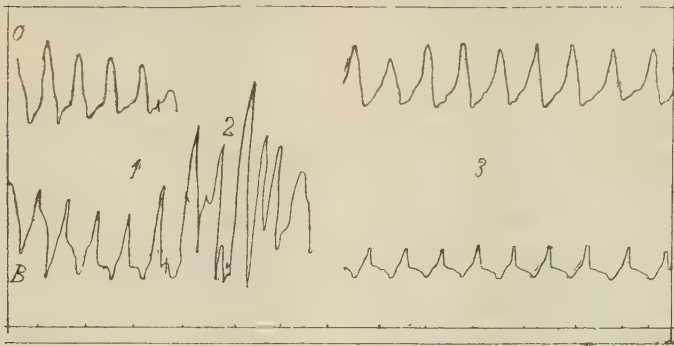


FIG. 5. — La stessa esperienza e lo stesso animale della fig. 4. Sino ad 1, movimenti respiratori del pesce nell'aria (dopo quattro minuti che si trova nell'aria). Da 1 a 2 appena si sostituisce l'olio di vasellina (manca il movimento dell'opercolo perchè la penna era imbarazzata dalla sottostante penna della bocca). 3, movimenti respiratori, cinque minuti dopo iniziata la respirazione nell'olio.

degli stimoli, e specificità dell'acqua quale elemento capace di servire da stimoli, ressero al controllo sperimentale.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio CERRUTI presenta a nome dell'autore, prof. G. VIVANTI della R. Università di Pavia, un opuscolo sulla storia del Calcolo infinitesimale nella seconda metà del secolo XVIII. L'opuscolo, scritto con limpidezza e precisione mirabili, fa parte del quarto volume delle *Lezioni sulla storia delle Matematiche* (pp. 639-869) di Moritz Cantor: esso contiene sul contributo arrecato dai matematici italiani ai progressi dell'analisi infinitesimale notizie preziose, oggi pressochè ignorate dall'universale.

Il medesimo Socio presenta di poi in nome del prof. G. LORIA, della R. Università di Genova, un esemplare della terza edizione del suo libro: *Il passato ed il presente delle principali teorie geometriche*. Essa differisce dalla precedente per una estesa appendice (pp. 339-459) dedicata alla recensione dei progressi della geometria nell'ultimo decennio. Gli studiosi, che avevano giustamente già tanto apprezzate le due edizioni anteriori, accoglieranno con favore anche maggiore l'edizione presente, la quale per forma e proporzioni ha assunto tale importanza da diventare sussidio indispensabile a quanti vogliano orientarsi in mezzo alla sterminata produzione geometrica dell'ultimo secolo.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 21 giugno 1908.

- AICHEL O. — Eine neue Hypothese über Ursachen und Wesen bössartiger Geschwülste. Santiago, 1908. 8°.
- ARRIGONI DEGLI ODDI E. — Note ornitologiche sulla collezione del Monte appartenente alla signora marchesa Paulucci. Venezia, 1908. 8°.
- BELLINI R. — L'insegnamento scientifico nella scuola media italiana. (Atti dell'Acc. Properziana del Subesio in Assisi, II, 20). Assisi, 1908. 8°.
- BORREDON G. — Excelsior o la soluzione dell'immenso problema dell'ignoto. La luna è la calamita del mondo, ovvero la falsità del sistema di Newton e la scoperta del vero sistema del mondo. (Con appendice). Napoli, 1906. 8°.
- Commission internationale pour l'aérostation scientifique à Milan. Cinquième Conférence (30 sept.-7 oct. 1906). Procès-verbaux des séances et mémoires. Strassburg, 1907. 8°.
- DALLA VEDOVA G. — Sull'oggetto e sugli uffici della Sezione VI dell'Associazione italiana per il progresso delle scienze. (Discorso inaug. della sez. Geografia nella riunione di Parma della Soc. ital. per il progresso delle scienze. Settembre 1907). Roma, 1908. 8°.
- FACCIN F. — La cometa di Halley. (Estr. dalla Rivista di Fis. mat. e scienze nat., Pavia, anno IX, 101). Pavia, 1908. 8°.
- FEHR H. — Le IV^e Congrès international des mathématiciens. Rome, 1908. (Enseign. math. Revue internat. X^e année, n. 3). Paris, 1908. 8°.
- FISCHER T. — Mittelmeerbilder. Gesammelte Abhandlungen zur Kunde der Mittelmeerländer. Leipzig, 1908. 8°.
- GALDEANO Z. G. (DE) — Tratado de Análisis Matemático. I-V. (Nueva Enciclopedia Matemática IV-VIII). Zaragoza, 1904, 1905. 8°.
- GALLARDO A. — Les études zoologiques dans la République Argentine. (Revista de la Universidad de Buenos Aires, VIII). Buenos Aires, 1908. 8°.
- GALLARDO A. — Invernada de las Orugas de Morpho Catenarius (Perry). (Anales de la soc. cient. Argentina, LXIV). Buenos Aires, 1908. 8°.
- GALLARDO A. — Notable Mimetismo de la Oruga del esfíngido Dilophonota Lassauxi. (Anales des Museo Nac. de Buenos Aires, XVI (sez. 3^a IX). Buenos Aires, 1908. 8°.
- GRECO M. — Determinazione sperimentale diretta del coefficiente di Poisson in una pietra tufacea della Sicilia. (Ist. di Meccanica appl. alle costruzioni delle R. sc. di appl. per l'Ing. in Palermo). Palermo, 1908. 8°.
- HASSELBERG K. B. — Robert Thalen, sa vie et ses travaux. (Extr. des Proc. verb. des séances du Comité internat. des Poids et Mesures, 1907). Paris, 1908. 8°.
- HATON DE LA GOUPILLIÈRE — Axes principaux du temps de parcours. Paris, 1908. 4°.
- (International) Association for promoting the study of quaternions and allied systems of Mathematics. March 1908. Lancaster, 1908. 8°.
- MONTESSUS R. (DE) — Leçon élémentaires sur le calcul des probabilités. Paris, 1908. 8°.
- ODDONE E. — Déchainement des tremblements de terre à l'arrivée des ondes sismiques dues à un premier macrosisme lointin. (Estr. dal Boll. della Soc. sismica ital. XII). Modene, 1908. 8°.
- PFLÜGER E. — Durch neue Experimente gestützte Bemerkungen zu den jüng-

- sten Arbeiten über den Dudenaldiabetes des Hundes (Physiol. Labor. in Bonn). Bonn, 1908. 8°.
- PFLÜGER E. — Ueber den reizbaren und leitenden Bestandtheil, sowie über die angebliche Uermüdbarkeit der Nervenfasern. (Aus dem physiol. Laboratorium im Bonn). Bonn, 1908. 8°.
- RAJNA M. — Osservazioni meteorologiche dell'annata 1906 eseguite e calcolate dagli astronomi aggiunti R. Pirazzoli e A. Masini. (Osserv. della R. Univ. di Bologna). Bologna, 1907. 4°.
- SILVESTRI F. — Contribuzioni alla conoscenza biologica degli Imenotteri parassiti II-IV. (Estr. dal Boll. del Labor. di zool. gener. e agraria della R. scuola

sup. d'agricolt. in Portici. III). Portici, 1908. 8°.

TARAMELLI T. — A proposito d'una nuova ipotesi sulla struttura dell'Appennino. (Estr. dai Rend. del R. Ist. Lomb. di s. e lett.; s. II, vol. XLI). Milano, 1908. 8°.

VENTURI A. — Terza campagna gravimetrica in Sicilia nel 1905. (Rend. della R. Acc. dei Lincei. Classe sc. f. mat. e nat., vol. XVI, serie V, 2° sem.). Roma. 1907.

VERBEEK M. — Rapport sur les Moluques. Reconnaissance géologiques dans la partie orientale de l'Archipel des Indes Orientales Néerlandaises. Batavia, 1908. 8° (con Atlas f°).

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI KIEL, JENA, KARLSRUHE, BERNA, UTRECHT
BONN e MARBURG.

I. — KIEL.

- ADDICKS H. — Beitrag zur Kasuistik der Nervenschussverletzungen. Ein Fall von schlitzförmiger Durchbohrung des N. ulnaris am Epicondylus medialis durch eine Revolverkugel. Kiel, 1906. 8°.
- ALTVATER W. — Ein Fall von Hemiplegie bei Epilepsie ohne anatomische Veränderung. Kiel, 1906. 8°.
- BAUM O. — Ueber Eifersuchtswahn bei chronischem Alkoholismus. Kiel, 1906. 8°.
- BECKER T. — Beitrag zur Lehre von der Simulation und Aggravation bei traumatischer Neurose. Rostock, 1906. 8°.
- BESENBRUCH P. — Ein Fall von Plattenepithelkrebs des Nierenbeckens mit Riesenzellen. Kiel, 1907. 8°.
- BEYER O. — Ueber die Identität des Carbacetessigesters mit Isodehydracetsäureester. Kiel, 1906. 8°.
- BIEDA G. — Drei Fälle von Knochenabscess. Kiel, 1906. 8°.
- BOLTE H. — Ueber Kochsalzausscheidung bei Nierenerkrankungen. Kiel, 1907. 8°.

FRANZ A. — Fortgesetze Beobachtungen des Blutdrucks bei Herzkranken. Kiel, 1907. 8°.

FREUND W. — Zur Kenntnis der Condensation von Alkoholen mit Isochinolin. Lübeck, 1906. 8°.

GRELL O. — Ein Beitrag zur Kasuistik der paranephritischen Abscesse. Kiel, 1906. 8°.

GRÜTZEMACHER W. C. G. — Kasuistischer Beitrag zur Behandlung deform geheilter Frakturen. Kiel, 1906. 8°.

GUTMANN H. — Zur Kenntnis der ungesättigten Ketone. Ueber das Aethylglyoxal und das Propylglyoxal. Kiel, 1907. 8°.

HANSEN O. — Ueber die äquiforme Geometrie im Bündel. Kiel, 1907. 8°.

HARTMANN R. — Die Frakturen und Distorsionen der unteren Extremität aus den Jahren 1899-1900 und 1900-01 mit Berücksichtigung der wirtschaftlichen Bedeutung. Kiel, 1907. 8°.

HENNECKE F. — Ein Fall von Schüttelbewegung des Kopfes bei Hysterie. Kiel, 1906. 8°.

HODIESNE G. — Ein Fall von Tabes cer-

- vicalis mit Beteiligung einiger Gehirnnerven. Kiel, 1907. 8°.
- HOREMANN P. — Ueber die Einwirkung von Semicarbazid Harnstoff und substituierten Harnstoffen auf aliphatische und aromatische Ketonalkohole und α -Diketone. Kiel, 1907. 8°.
- HUNAEUS G. — Ueber einen Fall von Bauchdeckenactinomycose. Lübecke, 1906. 8°.
- JARMULOWSKY H. — Zur Statistik der Sectio caesarea mit besonderer Berücksichtigung der Indicationen der conservativen Methode und der Porro-Operation. Kiel, 1906. 8°.
- JESS C. — Ueber Gastritis flegmonosa bei Magenkrebs. Kiel, 1906. 8°.
- KEDING M. — Weitere Untersuchungen über stickstoffbindende Bakterien. Kiel, 1906. 4°.
- KLINGE F. — Ueber einen Fall von Tumor des Kleinhirnbrückenwinkels. Berlin, 1907. 8°.
- KNOTTNERUS-MEYER T. — Ueber das Tränenbein der Huftiere. Vergleichend-anatomischer Beitrag zur Systematik der rezenten Ungulata. Berlin, 1907. 8°.
- KOCK H. — Zur Casuistik der Radikalooperation der Prostatahypertrophie. Kiel, 1906. 8°.
- KOOPMANN J. — Die Hasenscharten an der Klinik von April 1899 bis Juli 1907. Kiel, 1907. 8°.
- KÖPKE E. — Zur Lehre von der traumatischen Tabes. Kiel, 1906. 8°.
- KRÜMKER H. — Ueber Prostataabscesse. Kiel, 1906. 8°.
- LAACKMANN H. — Ungeschlechtliche und geschlechtliche Fortpflanzung der Tintinnen. Kiel, 1906. 4°.
- LEHMANN C. — Das Röntgenverfahren und sein Wert für den praktischen Arzt. Kiel, 1907. 8°.
- LIENHOP A. — Ueber die lichtelektrische Wirkung bei tiefer Temperatur und ihre Abhängigkeit von der Elektroden-substanz und von Oberflächenschichten. Kiel, 1907. 8°.
- LOSSEN H. C. — Ein Fall von Lues cerebro spinalis. Kiel, 1907. 8°.
- LUCKOW E. — Zur Lehre von der Hydro-nephrose im Kindesalter. Kiel, 1907. 8°.
- MAASS B. — Ein Fall von einseitiger chronischer progressiver Ophthalmoplegie bei progressiver Paralyse. Kiel, 1906. 8°.
- MATHIES A. — Zur Behandlung der Arthritis gonorrhoea. Kiel, 1907. 8°.
- MEYER G. — Zur Kenntnis der Kondensationsvorgänge beim Salicylaldehyd. Kiel, 1907. 8°.
- MIELCK W. W. O. — Pacificische Acanthometren. Kiel, 1907. 4°.
- MONTZ J. — Ein Fall von kompletter Trigemiuslähmung mit Keratitis neuroparalytica und verminderter Tränensekretion. Kiel, 1906. 8°.
- MOOG J. — Ueber die therapeutische Verwendung der Stauungshyperämie bei akuter Osteomyelitis. Kiel, 1906. 8°.
- MUMM O. — Beiträge zur Kenntnis der Autoxydationsvorgänge. Leipzig, 1907. 8°.
- NERESHEIMER U. — Ueber Ozonide hydroromatischer Verbindungen und Terpenkörper. Kiel, 1907. 8°.
- NISSEN J. — Untersuchungen über den Blütenboden der Kompositen. Kiel, 1907. 8°.
- OLDEKOP J. — Beiträge zur Kenntnis der α β ungesättigten Ketone. Kiel, 1907. 8°.
- ORLAND F. — Ein Fall grossem Fibromyxosarkom der Rectusscheide. Kiel, 1907. 8°.
- PREIN M. — Ein Beitrag zur Aetiologie des plötzlichen Todes im Säuglingsalter. Kiel, 1906. 8°.
- RAMMOW S. — Beitrag zum Begriff der Alkoholparalyse. Kiel, 1906. 8°.
- REIMAN G. — Beiträge zur Kenntnis des Turmalins aus Brasilien. Kiel, 1906. 8°.
- RICHTER E. — Ueber das Jothion. Kiel, 1906. 8°.
- RIEPER A. — Ueber einen Fall von Tumor cerebri ohne Stauungspapille. (Sitz im Centrum semiovale, den grossen Ganglien und der st. u. 2. Stirnwindung). Kiel, 1906. 8°.

RUNDSTEDT M. o. — Ueber einen Fall von Fixation und Abknickung der Flexura coli dextra. Kiel, 1906. 8°.

ROSNER K. — Zur Symptomatologie und Diagnose der Meningitis tuberculosa. Kiel, 1907. 8°.

SCHOEMANN J. — Zur Lehre von der inneren Einklemmung. 3 Fälle von Defekten in Mesenterium. Kiel, 1907. 8°.

SCHULTZ F. — Ueber multiple Sklerose mit epileptiformem Beginne. Kiel, 1906. 8°.

SCHÜRMANN W. — Zur Casuistik des Milzbrandes. Die in den Jahren 1903-1906 in der Kieler chirurgischen Klinik beobachteten Fälle von Milzbrand. Kiel, 1906. 8°.

SCHÜTT A. — Ueber die Synthese der Acetondipropionsäure (Nonon-5-disäure [1-9]) und ihre innere Condensation. Kiel, 1907. 8°.

SOERGER A. — I. Beiträge zur Kenntnis der Einwirkungsprodukte aromatischer Amine auf Chloral. II. Einige neue Morphinderivate. Kiel, 1906. 8°.

TEMME P. — Ueber das Glyoxal. Kiel, 1907. 8°.

TIDEMANN E. — Ein Beitrag zur Casuistik der Neuritis multiplex alcoholica mit Korsakow'scher Psychose. Kiel, 1906. 8°.

WARNEK W. — Beitrag zur prognostischen Beurteilung der Paranoia. Kiel, 1906. 8°.

WERNER C. — Zur Symptomatologie und Pathologie der Tumoren der Kleinhirnhemisphären. Kiel, 1907. 8°.

WITTNEBEN W. — Untersuchungsergebnisse bei dem Vergleich eines neuen Filters mit dem Berkefeld-Filter. Berlin, 1906. 8°.

WOLFF J. — Ueber Hernia epigastrica. Elberfeld, 1907. 8°.

WOLFFSON E. — Ein Beitrag zur Frage der nosologischen Stellung der Hypochondrie. Kiel, 1906. 8°.

WOLLBURG G. — Ueber Dementia paralytica im jugendlichen Lebensalter. Kiel, 1906. 8°.

ZIPPERLING W. — Ueber akute infektiöse

Wirbelentzündung (Spondylitis infectiosa). Hamburg, 1906. 8°.

II. — JENA.

BAACH B. — Ueber Herpes corneae febrilis. Jena. 1907. 8°.

BAEDEKER K. — Ueber die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. Leipzig, 1906. 8°.

BESSERER J. — Ueber Dauererfolge der Alexander-Adamsschen Operation. Jena, 1906. 8°.

CLAUS J. P. — Ueber Kontinuierlichen Magensaftfluss (Reichmannsche Krankheit) bei Arbeitern. Berlin, 1907. 8°.

DITTMER O. — Ueber Morphenol und seine Derivate. Jena, 1907. 8°.

DURHOLD P. — Ueber einen Kreisbündel sechster Ordnung. Jena, 1907. 8°.

EISENBERG E. — Beiträge zur Kenntnis der Entstehungsbedingungen diastatischer Enzyme in höheren Pflanzen. Jena, 1907. 8°.

ENGEL A. — Die Schifffahrt der Saale und die Beziehungen des Klimas zu derselben. Jena, 1907. 8°.

FISCHER K. — Die Umwandlungen der desmotropen Diacetbernsteinsäureester in Lösungen, ein Beitrag zur Tautomerielehre. Jena, 1906. 8°.

GERMANN G. — Ueber vorzeitige Lösung der normal sitzenden Placenta. Gießen, 1907. 8°.

GRABOWSKI E. — Die Bahn des Planeten (451) Patientia. Jena, 1907. 8°.

GRIESEL E. — Ueber die in den letzten 10 Jahren an der Jenenser geburtshilflichen Klinik ausgeführten Sectiones Caesareae abdominales. Jena, 1906. 8°.

GUTHKE E. — Embryologische Studien über die Ganglien und Nerven des Kopfes von *Torpedo ocellata*. Jena, 1906. 8°.

HASE A. — Ueber das Schuppenkleid der Teleostee. Jena, 1907. 8°.

HEMPEL E. — Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels bei unzureichender Ernährung. Jena, 1906. 8°.

- HOLTMEIER H. — Die jevelandische Marschwirtschaft dergestellt an dem typischen Beispiele des Hofes X. Oldenburg, 1906. 8°.
- HUEBNER O. — Ueber die Einwirkung von Halogen auf Morphinderivate. Jena, 1907. 8°.
- HUEBOTTER F. — Zwei Fälle von seltenen Orbital-Erkrankungen. I. Einseitiger, spontaner, recidivierender, nicht pulsierender Exophthalmus. II. Orbitalphlegmone mit Osteomyelitis der Orbitalknochen und Siebbeinempyem. Berlin. 1906. 8°.
- KLIEM P. — Die Vegetationstransformationen Deutsch-Ostafrikas, ihre klimatischen Bedingungen und geographische Verbreitung. Jena, 1907. 8°.
- KNEISEL R. — Polymerisation des γ -Chlor- und γ -Brompropylpiperidins. Jena, 1907. 8.
- KRAUSSE A. H. — Die antennalen Sinnesorgane der Ameisen in ihrer Zahl und Verteilung bei den Geschlechtern und Individuen einiger Arten. Jena, 1907. 8°.
- KRUG H. — Beiträge zur Anatomie der Gattung Iulus. Jena, 1907. 8°.
- LEITNER A. — Erfahrungen mit der Pubiotomie in der Frauenklinik zu Jena seit 1. Oktober 1904. Jena, 1907. 8°.
- MARC R. — Zur Photochemie des Selens. Leipzig, 1907. 8°.
- MUELLER E. — Beitrag zur Kenntnis der Corpora aliene adiposa im der Bauchhöhle. Jena, 1906. 8°.
- NETZ E. — Ueber das p -Bromphenyl (1) methyl (3) pyrazolon (5) und seine Derivate. Jena, 1906. 8°.
- NEUGEBAUER G. — Ueber einen Fall von doppelter Perforation des Augapfels durch Schrotschussverletzung. Jena, 1906. 8°.
- PAULI W. E. — Ueber die Abhängigkeit der Wärmeleitung einiger Gase und Dämpfe von der Temperatur. Jena, 1907. 8°.
- RAMMSTEDT O. — Ueber die Wertbestimmung narkotischer Drogen und ihrer Zubereitungen. Die Anwendbarkeit der Pikrolonsäure zu diesen Bestimmungen und zur Bestimmung alkaloidhaltiger Arzneien. Einige Salze der Pikrolonsäure. Rudolstadt, 1907. 8°.
- REIN F. — Ein Fall von perforierender Sclerocorneal-Verletzung mit Behendlung durch Naht und conjunctivale Deckung und mit späterer Entfernung des Augapfels wegen Gefahr der sympathischen Entzündung des anderen Auges. Jena, 1907. 8°.
- SCHLEGEL J. — Aetiologische und klinische Untersuchungen über das Prodromalstadium der Paralyse. Jena, 1907. 8°.
- SCHLEYER A. — Der Anbau des Meerrettichs in der Nürnberg Erlagener Gegend, die hauptsächlichsten Krankheiten der Meerrettichpflanze und deren Bekämpfung. München, 1907. 8°.
- SCHNEIDER H. — Ein Fall von traumatischer seröser Iriscyste mit späterer eitriger Glaskörperinfiltration von der adhaerenten Narbe aus. Jena, 1907. 8°.
- SCHORCHT W. — Die Wellenfläche zweier leuchtenden Punkte in einem isotropen Medium. Jena, 1907. 8°.
- SCHUSTER W. — Ein Beitrag zur Frage über das Schicksal der subserösen Fibromyome. Jena, 1906. 8°.
- SCHWABE K. — Beitrag zur Beurteilung des Entbindungsverfahrens von Bossi und des vaginalen Kaiserschnittes. Jena, 1907. 8°.
- SERNO O. — Ueber die Beziehungen zwischen Schwangerschaft, Wochenbett und Tuberkulose. Jena, 1906. 8°.
- SEUFFERHELD F. — Ueber den Unterschied im physikalischen Verhalten beider Lungenspitzen. Würzburg, 1907. 8°.
- SIEDAMGROTZKY K. — Ein seltener Fall von Myxosarkoma uteri beobachtet in der Frauenklinik zu Jena. Jena, 1906. 8°.
- SOCHACZEWSKI W. — Ueber das Verhalten der Lymphknötchen des Darms bei einigen Krankheiten. Jena, 1907. 8°.
- STAEPS K. — Ueber die Tätowierung von Hornhautnarben. Jena, 1907. 8°.

STÖCKIGT W. — Ueber den Einfluss der Lage auf die Temperaturentwicklung der Sommermonate und die Luftfeuchtigkeit an heissen Teagen in Schwarzwaldgebiet, mit besonderer Berücksichtigung der für die Hygiene wichtigsten Temperatur, und Feuchtigkeits Verhältnisse. Jena, 1906. 4°.

THEOPOLD J. — Ein Beitrag zur Lehre von der Arhythmia perpetua. Naumburg, 1907. 8°.

THIELEPAPE J. — Zur Aetiologie und Symptomatologie der Korsakowschen Symptomenkomplexes. Jena, 1907. 8°.

THIENE H. — Ueber die Temperatur und den Zustand des Erdinnern. Eine Zusammenfassung und Kritik aller Hypothesen. Jena, 1907. 8°.

WILKE G. — Die Spermatogenese von *Hydrometra lacustris* L. Jena, 1907. 8°.

WOLTER A. — Untersuchungen am Metacarpus von Lauf- und Schrittpferden, besonders auf Biegefestigkeit. Merseburg, 1907. 8°.

ZEINE R. — Ueber Produkte der Einwirkung Salpetersäure auf 1-Phenyl-3-methylpyrazolon. Jena, 1906 8°.

ZIMMERMANN H. — Ueber den Dimethylaminoethylvinyläther und sein Verhalten gegen Halogene. Berlin, 1907. 8°.

ZWELGER H. — Die Spermatogenese von *Forficula auricularis* L. Jena, 1906. 8°.

III. — KARLSRUHE.

ARNOLD E. — Forschen, Erfinden und Gestalten. Festrede. Karlsruhe, 1906. 8°.

BAECHLER M. — Ueber ein Oxydationsprodukt des Alizarius mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Karlsruhe, 1907, 8°.

ERLINGHAGEN C. — Die Feststellung des Fallens und Streichens von Tiefbohrlöchern durch Messung. Essen, 1907. 8°.

FLEISCHMANN F. — Untersuchungen über die Knallgaskette bei höherer Temperatur unter Benützung von Glas und Porzellan als Elektrolyt. Leipzig, 1907. 8°.

GOTTLOB H. — Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsenergie bei der Vereinigung von Jod und Wasserstoff. Karlsruhe, 1906. 8°.

HAUSRATH H. — Die Untersuchung elektrischer Systeme auf Grundlage der Superpositionsprinzipien. Berlin, 1907. 8°.

HENSELING F. — Ueber Methanbildung bei niederen Temperaturen. Karlsruhe, 1906. 8°.

KLEINER E. G. — Kritische Untersuchungen über die Härtebestimmung im Wasser und zur Frage der Kesselspeisewasserreinigung. Karlsruhe, 1906. 8°.

LIESE K. — Ueber die Messung der Dichtigkeit vagabundierender Ströme im Erdreich. Halle, 1906. 4°.

NÜRANEN W. — Ueber die analytische Bestimmung von Stickstoffoxyden und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme. Leipzig, s. a. 8°.

RITZMANN F. — Untersuchungen über Trass-, Kalk-, Sandmörtel. Heidelberg, 1907. 8°.

SEELIGMANN F. — Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation. Karlsruhe, 1906. 8°.

IV. — BERNA.

AUGUSTIN B. — Historisch-kritische und anatomisch-entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen über den Paprika. Némethbogsán, 1907. 8°.

BERGER H. C. L. E. — Vergleichende Untersuchungen über den *Bacillus pyogenes bovis* (Künemann) und den *Bacillus pyogenes suis* (Grips) mit Beziehung derselben zu den chronischen Lungenentzündungen des Rindes. Berlin, 1907. 8°.

BERGMANN W. — Ueber die Heerabol-Myrrha. Bern, 1906. 8°.

BERLIN M. — Ueber Veränderungen in re-
tinierten Placenten. Leipzig, 1907. 8°.

BIERTHEN E. — Untersuchungen ueber das Vorkommen des Bilirubins in der

- Galle, in dem Harn und Blutserum des Pferdes. Bern, 1906. 8°.
- BLELL E. — Experimentelles über Immunisierung mit Choleranukleoproteid. Leipzig, 1906. 8°.
- BLINKOFF C. — Beiträge zur Kenntnis kondensierter Uranylverbindungen. Bern, 1906. 8°.
- BLUM A. — Versuche zur Synthese des Fisetols und über das 3-Methoxy-cumaranon. Bern, 1907. 8°.
- BOLKOWSKA G. — Ueber die Erzeugung von spezifischen Stoffen im Blut von Versuchstieren mittelst Verfütterung von Bakterien und deren Extrakten. Bern, 1907. 8°.
- BONIFAZI E. — Synthese des 2, 2', 4'-Trioxyflavonols. Bern, 1907. 8°.
- BÖSCHENSTEIN K. — Der Reduktionsfaktor in der Theorie der Krankenversicherung und die Besselschen Funktionen. Bern, 1907. 8°.
- BRANN A. — Ist die Taube als Testobjekt für die Prüfung eines Geflügelcholeraimmunserums tauglich? Berlin, 1906. 8°.
- BRUNNER H. — Ueber Glykogen in der gesunden und kranken Haut. Berlin, 1907. 8°.
- BRYSCHE J. W. — Untersuchungen über das Vorkommen der Kynurensäure im Katzenharn. München, 1907. 8°.
- BÜHLMANN. — Ueber die operative Behandlung von Inguinalhernien bei Kindern. Leipzig, 1906. 8°.
- CEDERBERG K. H. — Untersuchungen über Glycyrrhizin und andere Bestandteile im Süssholz. Bern, 1907. 8°.
- CHERNO F. — Ueber die unter dem Namen Blepharitis ciliaris bekannten Erkrankungen des Lidrandes. Berlin, 1907. 8°.
- CLAUSSEN L. — Ueber Kolibakterien-Septikämie bei Hühnern als Transportkrankheit. Berlin, 1907. 8°.
- CONTZEN J. — Beiträge zur Kenntnis der Natriumphosphorvanadinmolybdate. Bern, 1906. 8°.
- DIETHELM M. — Ueber Osteologische Charakteristika der Strigiformes. Ein Beitrag zur Osteologie der Nachtraubvögel. Aarau, 1907. 8°.
- DÜCKER O. — Beiträge zur Kenntnis der Ptyalinwirkung. Freiburg, 1906. 8°.
- DURSKI S. P. v. — Die pathologischen Veränderungen des Eies und Eileiters bei den Vögeln. Berlin, 1907. 8°.
- DÜSTERWALD A. — Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumphosphorvanadinmolybdate. Bern, 1906. 8°.
- ELIAS F. — Beiträge zur Kenntnis der gelben Phosphormolybdate. Bern, 1906. 8°.
- FATER S. — Hydrodiaskop und Keratokonus. Stuttgart, 1906. 8°.
- FEIDEL H. — Ueber Alkaliarsenigmolybdate. Würzburg, 1907. 8°.
- FORSCHMANN I. — Analytische Studien über die Anwendung des Ammoniumpersulfates zur Trennung des Mangans von Kupfer und Zink und über einige Methoden zur Trennung der Halogene. Frankfurt, 1907. 8°.
- FRIEDEMANN W. — Neue Untersuchungen über die Haarscheibe. Bern, 1907. 8°.
- FUHRIMANN H. — Ueber die Senkung der breiten Beckenbänder beim Rinde. Berlin, 1906. 8°.
- GRAUL W. — Zur Entwicklung von Vannellus cristatus. Berlin, 1907. 8°.
- GUREWITSCH R. — Zur Ätiologie und Symptomatologie des Mammarcarcinoms. Bern, 1907. 8°.
- HAERTL P. — Bakteriologische Untersuchungen über Staub aus Eisenbahnwagen insbesondere: Die biologischen Eigenschaften der in ihm nachgewiesenen Mikroorganismen. Rosenheim, 1907. 8°.
- HALLER C. — Ueber die Beziehungen zwischen Säurezahl, Verzeifungszahl, Jodzahl und Petrolätherlöslichkeit beim Kolophonium und der Abietinsäure, wenn dieselben geschmolzen oder der Einwirkung von verschiedenen Gasen ausgesetzt werden. Bern, 1907. 8°.
- HECK H. — Untersuchungen über das Vorkommen und die Lebensdauer von Typhus-Bakterien in den Organen gegen Typhus aktiv immunisierter und

- nichtimmunisierter Tiere. Leipzig, 1907. 8°.
- HERSCHFINKEL H. — Ueber Molybdate, Sulfomolybdate, Phosphor- und Arsenbolybdate des Rubidiums und Cæsiums. Bern, 1907. 8°.
- HILL F. — Die Bakterienflora in Bierpressionen. Giessen, 1906. 8°.
- HOFF J. — Beitrag zur Histologie der Schwangerschaft im rudimentären Nebenhorn. Berlin, 1906. 8°.
- HOFFMEYER C. W. — Untersuchungen über normales und abnormales Fischblut. Bern, 1907. 8°.
- JWANOFF B. — Untersuchungen über den Einfluss des Standortes auf den Entwicklungsgang und den Peridienban der Uredineen. Jena, 1907. 8°.
- JAMPOLSKI F. — Ueber das Vorkommen von Ernst'schen Keratingranula in normalen und erkrankten Schleimhäuten mit besonderer Berücksichtigung der Gonorrhoe. Berlin, 1907. 8°.
- JUILLERAT E. — Relations entre la Melm du Jura central et celui du Canton d'Argovie. Genève, 1907. 8°.
- KAMINSKI G. — Ueber die Entwicklung der Schlundknochenzähne bei den Knochenfischen. (Nachgewiesen an Embryonen des Ischer). Bern, 1907. 8°.
- KATEL-BLOCH R. — Die Beziehungen des Hornhautastigmatismus zur Myopie an Hand des Materiales der Berner Universitäts-Augenlinik. Stuttgart, 1906. 8°.
- KEKISCHEFF U. — Ueber die Endresultate der Brustkrebsoperationen. Rustschuk, 1906. 8°.
- KORTE H. — Ueber die Haltbarkeit des Phosphoröles. Experimentelle Beiträge zum Artikel Oleum phosphoratum der Pharmacopoea Helvetica IV. Bern, 1906. 8°.
- LA ROCHE. — Die Copepoden der Umgebung von Bern. Basel, 1906. 8°.
- LINDHORST F. — Ueber die geburtshilfliche Entwicklung von Kälbern, die im Verhältnis zum Raum der Geburtswege zu gross sind, mit besonderer Berücksichtigung der Embryotomie. Berlin, 1906. 8°.
- LOTZER P. — Ueber die Stellung des Mäusetyphusbacillus im System Typhus-Coli. Strassburg, 1907. 8°.
- MÄDER E. — Zur Anatomie der Glans penis der Haustiere. Berlin, 1907. 8°.
- MENDE E. — Statistische Untersuchungen über die Beziehungen des Hornhautastigmatismus zur Myopie an Hand des Privatkrankenmaterials von Prof. Dr. A. Siegrist. Stuttgart, 1906. 8°.
- MONTIGEL T. — Vioform bei Knochen und Gelenktuberkulose. Gand, 1906. 8°.
- MÜLLER W. — Zur Entwicklung der Striges und deren Wendezehe. Leipzig, 1907. 8°.
- MÜLLER W. — Zur Kenntnis der Farbstoffe des Gelbholzes. Bern, 1907. 8°.
- NAUTA J. S. — Physisch-chemische Untersuchungen des Fruchtwassers der Wiederkäuer in den verschiedenen Perioden der Trächtigkeit. Utrecht, 1906. 8°.
- NOYER E. — Ueber Leberblutungen infolge Amyloiddegeneration beim Pferd. Bern, 1907. 8°.
- NUSSBAUM F. — Die eiszeitliche Vergletscherung des Saanegebietes. Bern, 1906. 8°.
- NYDEGGER O. — Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure durch Benzidin. Bern, 1907. 8°.
- POHL G. — Beiträge zur Kenntnis einiger Verbindungen des Molybdäns und deren Untersuchung. Bern, 1906. 8°.
- PRIEMEL K. — Die Braunkohlenformation des Hügellandes der preussischen Oberlausitz. Berlin, 1907. 4°.
- RACKWITZ H. — Ueber westafrikanische Copale, speziell über den Angola-Copal (rot) und über den Kamerun-Copal. Halle, 1907. 8°.
- REINECK A. — Die Verwandtschaft zwischen Kugelfunktionen und Besselschen Funktionen. Halle, 1907. 8°.
- RÖRIK H. H. — Berechnung der Oberfläche der Unteruskarunkeln (Semiplacententa materna) beim Rind. Berlin, 1907. 8°.
- ROSENFELD R. — Ueber die physikalisch-chemischen Bindungsverhältnisse verschiedener Stoffe im Blute. Berlin, 1907. 8°.

- ROSICKI S. — Ueber einige Stilbenderivate. Bern, 1906. 8°.
- RYTZ W. — Beiträge zur Kenntnis der Gattung *Synchytrium*. Jena, 1907. 8°.
- SALVISBERG A. — Ueber die Wirkung von Digitalis und Digitalisglykosiden auf den Organismus verschiedener Wiederkäuer. Delsberg, 1907. 8°.
- SANDOZ E. — Ueber zwei Fälle von „fötaler Bronchiektasie“. Jena, 1907. 8°.
- SEHERMANN R. — Ueber Herabsetzung der Hautsensibilität bei Kindern mit Tonsilla Tertia. Bern, 1907. 8°.
- SCHLÜTER P. — Beiträge zur Kenntnis der Morphologie und postembryonalen Entwicklung des Schädels bei *Tapirus americanus* mit besonderer Berücksichtigung des Zahnsystems. Kiel, 1906. 8°.
- SCHMUL E. — Die histologischen Veränderungen bei der Enteritis pseudomembranacea der Katzen. Berlin, 1907. 8°.
- SCHNEIDER-V. ORELLI M. — Untersuchungen über das Auge von *Anableps tetraphthalmus*. Bern, 1907. 8°.
- SCHOTTE A. — Die Tetanustherapie mit Behring'schem Antitoxin in der Veterinärmedizin. Gera, 1907. 8°.
- SCHREIBER B. — Synthese eines Isomeren des Kämpferols. Bern, 1907. 8°.
- SCHULZ H. — „Ueber den Harzbalsam von *Pinus halepensis*“ und „Die Harzmäntel von *Sarkokaulon*“. Bern, 1906. 8°.
- SCHUSTER A. — Ueber Ammoniumphosphorvanadinmolybdate. Bern, 1906. 8°.
- SCHWARZKOPF E. — Zur Physiologie der Vogelmuskeln. Wien, 1907. 8°.
- SEREBRJAKOFF C. — Ueber Involution der normalen und hyperplastischen Rachenmandel. Bern, 1906. 8°.
- SIMELEW G. — Ueber eine Fall von Ureteritis cystica. Bern, 1906. 8°.
- STADLER F. — Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumphosphorvanadinmolybdate. Bern, 1906. 8°.
- STEIGER M. — Beitrag zur Frage der Stillungs fähigkeit. Bern, 1907. 8°.
- STRAUCH B. — Vergleichende Untersuchungen über die Knochen und Muskeln der Gliedmassen bei *Dicotyles tajacu* und *Sus scrofa ferus*. Hannover, 1907. 8°.
- SWIERSTRA J. — Kommen in dem Fleische und in makroskopisch gesunden Lymphdrüsen von tuberkulösen Tieren Tuberkelbazillen vor? Utrecht, 1906. 8°.
- SZABRÁNSKI W. — Synthese des Flavonols. Bern, 1907. 8°.
- TIÉCHE M. — Ueber benigne Melanome („Chromatophorome“) der Haut „blaue Naevi“. Berlin, 1906, 8°.
- URINOWSKI S. — Zur Kenntnis des Catechins. Bern, 1906. 8°.
- VELZEN P. A. v. — Das Vorkommen pathogener Mikro-Organismen bei gesunden Schweinen. Bern, 1907. 8°.
- VIELHAUER C. — Beiträge zur Kenntnis der „chronischen-abszedierenden Euterentzündungen“ des Rindes. Jena, 1907. 8°.
- VOGELSOHN A. — Ueber die Einwirkung von Organ-Extrakten auf Nitrate und Nitrite. Bern, 1907. 8°.
- WALDSTEIN A. — Ueber die Abhängigkeit der Harnabsonderung von der chemischen Beschaffenheit des Blutes und dem Zustande der Niere. Berlin, 1906. 8°.
- WERZ E. — Ueber das Vorkommen pathogener und nichtpathogener Bakterien im Weihwasser und deren biologisches Verhalten nach der Reinzüchtung (namentlich in kultureller Hinsicht und in Tierversuch). München, 1907. 8°.
- WIDMER A. — Synthese des 3, 3'-Dioxyflavonols. Bern, 1907. 8°.
- WOLFF M. — Studien über das Sandarakharz. Zürich, 1906. 8°.
- WORNAST K. — Umwandlung des Camphersäureimids in Tetrachlorcamphidin, Dichlorcampholin, α -Camphernitrilsäure und Dimethyl-hepten-nitril. Aachen, 1907. 8°.

V. — UTRECHT.

BOCKWINKEL H. B. A. — Van de stralingsverschijnselen in bewogen stelsels. Leiden, 1907. 8°.

- DEENIK A. — Het onderscheidingsvermogen voor toonintensiteiten. Leiden, 1906. 8°.
- ITERSON C. J. A. v. — Bijdrage tot de kennis van de waarde der Hyperaemie als geneesmiddel in de Oto-Rhino-Laryngologie. Leiden, 1907. 8°.
- MOL D. — Over eenvoudige esteranhydriden van organische verzadigde tweebasische zuren. Leiden, 1907. 8°.
- MOLL W. J. H. — Onderzoek van ultrarode spectra. Utrecht, 1907. 8°.
- NIERSTRASZ V. E. — Rauwolfine als hartgif. Utrecht, 1907. 8°.
- REEKUM D. J. A. — Quantitatieve onderzoekingen over reflexen. Utrecht, 1906. 8°.
- ROSSEM A. v. — Gewaarwordingen en reflexen, opgewekt vanuit de halfirkelvormige kanalen. Utrecht, 1907. 8°.
- STRENGERS T. — De explosieve platina-metallen. Utrecht, 1907. 8°.
- TEN HAVE J. T. — Over Ademsnelheid, Ademgrootte en Ademarheid. Utrecht, 1905. 8°.
- ULTEE A. J. — Bijdrage tot de Kennis der Cyaanhydrinen. Utrecht, 1906. 8°.
- VI. — BONN.
- ANDRÉ P. — Ueber das Meldesche Phänomen. Bonn, 1907. 8°.
- ARENS P. — Zur Spermatogenese der Laubmoose. Bonn, 1907. 8°.
- BAKOWSKI A. — Das Bagenspektrum des Cer. Leipzig, 1907. 8°.
- BARTH C. Ueber die Technik der gebräuchlichsten Gehverbände bei Frakturen der unteren Extremitäten und die bisherigen Resultate dieser Behandlung. Mit Berücksichtigung ihrer Verwendbarkeit im Kriege. Bonn, 1907. 8°.
- BECHER S. — Rhabdomolgus ruber und die Stammform der Holothurien. Bonn, 1907. 8°.
- BECKMANN W. — Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens. Leipzig, 1906. 8°.
- BERNBECK O. — Der Wind als pflanzenpathologischen Faktor. Stuttgart, 1907. 8°.
- BOSCH F. — Ueber die Perzeption beim trapistischen Reizprozess der Pflanzen. Bonn, 1907. 8°.
- BOUVIER R. — Ueber die moderne chirurgische Behandlung der diffusen Peritonitis und einige einschlägige Experimente. Bonn, 1906. 8°.
- BRITTEN M. — Holothurien aus dem Japanischen und Ochotskischen Meere. Bonn, 1907. 4°.
- BUNGART J. — Ueber Arthropathien bei Syringomyelie. Mit einem casuistischen Beitrag. Bonn, 1906. 8°.
- BÜRGERS J. — Ueber spontane Lactosurie in der Gravidität und im Puerperium. Bonn, 1905. 8°.
- CLODIUS J. — Die Wellenlängen des Elementes Chrom im elektrischen Flammenbogen. Oldenburg, s. a. 8°.
- COURAGE W. — Behandlung der Lungentuberkulose durch Stauungshyperämie. Bonn, 1907. 8°.
- DERICHSEWILER R. — Die Bandenspectra der Kupferhaloide Gesetzmässigkeiten bei Verbindungsspectren. Leipzig, 1906. 8°.
- DUPUIS F. — Ein Fall von Atresia ani et recti congenita. Bonn, 1906. 8°.
- ELLERMANN G. — Ueber Cardiospasmus. Bonn, 1906. 8°.
- EVERSHEIM M. — Ueber Kuhhornstoss Verletzungen des Auges, nach dem Krankenmaterial der Königlichen Universitäts Augenklinik zu Bonn. Bonn, 1906. 8°.
- GEORGEVITCH P. M. — Cytologische Studien an den geotropisch gereizten Wurzeln von *Lupinus albus*. Bonn, s. a. 8°.
- GEUTER P. — Ueber die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektren. Leipzig, 1906. 8°.
- GRAY R. W. — Ueber das Atomgewicht des Stickstoffs. Bonn, 1907. 8°.
- GRELL R. — Ueber 290 Laparomyotomien. Bonn, 1906. 8°.
- GRESSIER P. — Ueber die Substanzquotienten von *Helianthus annuus*. Bonn, 1907. 8°.

- GROSBÜSCH J. J. — *Rhizobium radicola* H. in verschiedenen Nährmedien. Bonn, 1907. 8°.
- HAAS F. — Ueber Ester-, Amid-, Anilid- und p-Toluididsäuren der Mesaconsäure und Citraconsäure. Bonn, 1907. 8°.
- HAHN H. — Ueber zwanzigjähriges Verweilen eines Kupfersplitters im Auge mit anatomischer Untersuchung des Augapfels. Bonn, 1907. 8°.
- HEMMERLING H. — Die Spaltung einiger unlöslicher Iodverbindungen im tierischen Organismus. Bonn, 1906. 8°.
- HENRICH O. — Ueber das Wesen des Morbus Basedowii und seine spezifische Behandlung. Bonn, 1907. 8°.
- HERSING W. — Ueber Strumectomie bei Morbus Basedowii. Bonn, 1906. 8°.
- HERTEN E. — Ueber Actiologie und Therapie der Chorea minor an der Hand von 35 Fällen aus der Medizinischen Universitäts-Klinik in Bonn. Bonn, 1907. 8°.
- HESSE M. — Statistisches zur Symptomatologie und Therapie des Erysipelas nach den in der Bonner medizinischen Klinik gemachten Erfahrungen. Bonn, 1906. 8°.
- HISGEN H. — Zur plastischen Verwertung des Uterus bei Prolapsoperationen. Bonn, 1905. 8°.
- HONSBURG P. — Ueber einen Fall von Schellacksteinen im Magen. Bonn, 1906. 8°.
- JECHEL P. — Untersuchungen über das Spectrum von Strontium im Orangen und Roten. Coblenz, 1907. 8°.
- JUNKERSDORF P. — Ueber Umwandlungsprodukte von β -Oxy-m-kresocumarin- α -carbonsäureester und β -oxy-m-kresocumarin. Bonn, 1907, 8°.
- KETTENHOFEN P. — Das Ylang-Ylang-Oelpharmakologisch untersucht. Bonn, 1906. 8°.
- KIRCHHOFF E. — Ein Fall von Osteom der Stirnhöhle als Beitrag zur Röntgendiagnose der Stirnhöhlengeschwülste. Bonn, 1907. 8°.
- KOCHEN E. A. — Der rote Teil des Eisenbogenspektrums. Leipzig, 1907, 8°.
- KÖHNEN W. V. — Der Lyngsberg bei Mehlem. Bonn, 1907. 8°.
- LADNER C. — Zur Kasuistik der Wendung. Bonn, 1907. 8°.
- LAIBACH F. — Zur Frage nach der Individualität der Chromosomen im Pflanzenreich. Bonn, s. a. 8°.
- LANDEBEEK A. — Ueber Pseudarthrosen. Bonn, 1907. 8°.
- LI FO KI — Spektroskopische Untersuchungen über P. Lenards Theorie der Spektren der Alkali-Metalle. Bonn, 1907. 8°.
- LINIGER H. — Gelenkmaus und Unfall. Bonn, 1907. 8°.
- LINZBACH J. — Ein Beitrag zur Statistik des Lippen-Carcinoms. Bonn, 1907. 8°.
- LOESCHKE H. — Ueber die Berechtigung der Annahme, dass das Glykogen in den Organen chemisch gebunden sei. Bonn, 1907. 8°.
- LÖHE H. — Ueber den Einfluss körperlicher Bewegungen auf Pulsfrequenz und Blutdruck beim. Soldaten, Berlin, 1907. 8°.
- LOHMEYER J. — Ueber die Bandenspektren des Quecksilberchlorid, Bromid und Jodid. Leipzig, 1906. 8°.
- LÖWENSTEIN C. — Pathologisch-anatomische Untersuchungen über zwei Fälle von Akromegalie. Bonn, 1906. 8°.
- MACKE A. — Ueber die Behandlung der Hyperacidität mit Argentum nitricumspülungen. Leipzig, 1907. 8°.
- MANNES W. — Ueber die punktförmigen Kalkkörperchen der Nierenrinde und ueber Entstehung der Nierenzysten. Bonn, 1907. 8°.
- MESSERSCHMITT J. — Die Emissionsspektren des Selens. Leipzig, 1907. 8°.
- METZGER R. — Das Eintreten der Menstruation. Statistik an der Hand von 4113 Geburts-Journalen. Bonn, 1907. 8°.
- MEURER W. — Ueber Augen bei Tiefsee-Seesternen. Köln, 1907. 8°.
- MÜLLERMEISTER W. — Ueber Absorptionsspektren des Chlorophylls und seiner Derivate. Aachen, 1907. 8°.
- OHM W. — Ueber Arterienverletzungen. Bonn, 1906. 8°.

- PFENNIG A. — Ueber retroperitoneale Dermoidcysten. Bonn, 1907. 8°.
- POHL F. — Ueber die Compressibilität von Salzlösungen. Bonn, 1906. 8°.
- PRYM P. — Ueber die Veränderungen der arteriellen Gefäße bei interstitieller Nephritis. Berlin, 1904. 8°.
- REAL E. — Das Bandenspektrum des Schwefels. Bonn, 1906, 8°.
- ROESEN H. — Beitrag zur Behandlung der chirurgischen Tuberkulose mit hyperämisiertem Verfahren. Bonn, 1906. 8°.
- ROI O. LE — *Dendrogaster arborescens* und *Dendrogaster ludwigi* zwei entoparasitische Ascothoraciden. Leipzig. 1906. 8°.
- ROTH F. — Die Fortpflanzungsverhältnisse bei der Gattung *Rumex*. Bonn, 1907. 8°.
- RUNG R. — Die Bananen-Kultur, ihr Charakter, ihre geographische Verbreitung und ihre wirtschaftliche Bedeutung für die Canarischen Inseln. Gotha, 1907. 8°.
- SARRAZIN R. — Ueber die Altersniere. Berlin, 1907. 8°.
- SCHAEFERS B. — Ueber den Einfluss des säurebildenden Bestandtheiles auf die Absorptionsspectra der Salze des Neodyms. Bonn, 1907. 8°.
- SCHLAGINTWEIT O. — Die tektonischen Verhältnisse in den Bergen zwischen Livigno, Bormio und St. Maria im Münstertal. München, 1907. 8°.
- SCHMITZ G. — Ueber Pathologie und Therapie bei Appendicitis. Bonn, 1907. 8°.
- SCHMITZ K. — Ein Beitrag zur Casuistik und Therapie der Ganglien. Bonn, 1907. 8°.
- SCHOENING E. — Laparoplastie. Bonn, 1906. 8°.
- SCHUMACHER P. — Gleichzeitige extra- und intrauterine Gravidität. Bonn, 1907. 8°.
- SCHWARZ A. — Nebenniere und Arteriosklerose. Bonn, 1906. 8°.
- SCHWARZMAYR O. — Querlage bei Erstgebärenden. Bonn, 1907. 8°.
- SEIPEN W. v. D. — Ueber das Flammenspektrum des Zinns. Bonn, 1906. 8°.
- SILOMON G. — Ueber den Paratyphus Mit einem klinischen Beitrage. Bonn, 1906. 8°.
- SJUTS H. — Ueber die Bedeutung der Verwitterung für die Umgestaltung der Erdoberfläche. Lübecke, 1907. 8°.
- STASSEN K. — Synthesen mittelst Acetondicarbonsäureestern. Bonn, 1907. 8°.
- STEIN R. — Ueber Gelenkresektionen mit Interposition von Weichteilen nach Helferich. Bonn, 1907. 8°.
- STERN A. — Ueber Coxa valga mit besonderer Berücksichtigung der Coxa valga luxans. Bonn, 1906. 8°.
- STRAETER L. — Die Behandlung der Tendovaginitis crepitans mit Hyperämie. Bonn, 1907. 8°.
- THOEMMES E. — Zwei Fälle von akuter Verrücktheit. Bonn, 1907. 8°.
- TILMANN N. — Tektonische Studien im Triasgebirge des Val Trompia. Bonn, 1907. 8°.
- TOPP H. — Ein Fall von ausgetragener Schwangerschaft im rudimentären Nebenhorne eines Uterus bicornis. Bonn, 1907. 8°.
- VEIT A. — Zur Behandlung der chronischen Stenosen des Luftrohres. Bonn, 1906. 8°.
- WALTER P. — Ueber halbseitige Abkömmlinge der Phenylbernsteinsäure. Bonn, 1907. 8°.
- WISSMANN K. — Ueber einen Fall von Muskelangiom. Bonn, 1907. 8°.
- WOLTER I. — Das Fieber bei Cholelithiasis. Köln, 1907. 8°.
- ZIMMERMANN P. — Ueber die Behandlung der Wirbelfracturen. Bonn, 1907. 8°.

VII. — MARBURG.

- ANDREAS F. H. — Ueber den Verlauf des Wochenbettes nach operativen Eingriffen. Aus der Universitäts-Frauenklinik zu Marburg. Marburg, 1906. 8°.
- BANGERT K. W. — Versuche zum Nachweis der magnetischen Kraft bei elektromagnetischen Wellen und Drähten. Marburg, 1907. 8°.
- BANNIER A. — Physiologische Studien am

- gesundem Menschen im Ueberdruckapparate. Marburg, 1906. 8°.
- BECKER H. — Zur Begründung einiger subjektiver Symptome bei der initialen Phthise mit besonderer Berücksichtigung der Bronchial- und Mediastinaldrüsenvergrößerung. Marburg, 1907. 8°.
- BOTT K. — Ueber die Fortpflanzung von *Pelomyxa palustris* nebst Mitteilungen über ihren Bau. Marburg, 1906. 8°.
- BRAUER L. — Ueber Pneumothorax. Marburg, 1906. 4°.
- BROEG W. — Ueber Ketochloride des m-Oxybenzaldehyds. Marburg, 1906. 8°.
- BRÖKING E. — Ein Beitrag zur Funktionsprüfung der Gefäße. Marburg, 1907. 8°.
- DANIELSEN W. — Ueber die Schutzvorrichtungen in der Bauchhöhle mit besonderer Berücksichtigung der Resorption. Tübingen, 1907. 8°.
- DISSMANN W. — Siedelungen und Volkdichte im Siegerlande. Marburg, 1907. 8°.
- DREIBHOLZ W. — Die Torsion der Samenstranges. Marburg, 1906. 8°.
- DREYER L. — Ueber Skelettveränderungen und Frühkontrakturen bei *Dystrophia musculorum progressiva*. Leipzig, 1906. 8°.
- EMDE H. — Beiträge zur Kenntnis und Versuche zur Synthese des Ephedrins u. Pseudoephedrins. Marburg, 1906. 8°.
- EYMER A. — Versuche über die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante von mechanischen und thermischen Einwirkungen. Marburg, 1906. 8°.
- FALCKE V. — Ueber Chlor- und Bromderivate des 1. 3. 4. Xylenols. Marburg, 1906. 8°.
- FELSCH H. — Anatomische Beiträge zur Kenntniss des Spindelstars, des Kernstars, des Lenticonus posterior und der colobomartigen Bildungen der Linse. Marburg, 1907. 8°.
- FRANKFURTH A. — Ueber Benzyl-ortho-, para- und meta-kresol. Marburg, 1906. 8°.
- GEHEEB A. — Zur Casuistik der operationen bei Carcinom des S. romanum. Marburg, 1907. 8°.
- GLAHN A. — Ueber Halogenderivate von Arylaminen. Marburg, 1906. 8°.
- HOBORST C. v. — Ueber 6-Pseudokumenol-5-carbinol. Marburg, 1907. 8°.
- HORN M. — Ueber neue jodometrische Bestimmungen einiger Anionen und Kationen. Marburg, 1907. 8°.
- HÜTTIG F. — Arithmetische Theorie eines Galoisschen Körpers. Marburg, 1907. 8°.
- JAHRMAERKER E. — Ueber die Entwicklung des Speiseröhrenepithels beim Menschen. Marburg, 1906. 8°.
- KAPP J. — Versuche über das Verhältnis Kappa der spezifischen Wärmen eines Gasmisches. Marburg, 1907. 8°.
- KNOCH K. — Die Niederschlagsverhältnisse der Atlasländer. Marburg, 1906. 8°.
- KÖHLER A. — Untersuchungen über das Ovarium der Hemipteren. Marburg, 1907. 8°.
- LIEBERKNECHT A. — Ueber Rippendefekte und anderweitige Missbildungen bei angeborenem Hochstand des Schulterblattes. Marburg, 1906. 8°.
- LÖFFLER B. — Wann und auf welche Weise beeinflussen surspendierte Teilchen Gewicht und Auftrieb einer Flüssigkeit? Marburg, 1906. 8°.
- LÖHMANN K. — Der Einfluss digitaler Untersuchung inter partum auf die Wochenbettmorbidity bei strenger Auwendung der Heisswasser-Seife-Alkohol-Händedesinfektion. Marburg, 1906. 8°.
- MAGER H. — Beiträge zur Anatomie der physiologischen Scheiden der Pteridophyten. Marburg, 1907. 4°.
- MEYFARTH H. — Die Sahli'sche Probesuppe. Marburg, 1906. 8°.
- MIELCK J. — Ueber Titrationen mittels Alkalihypoiodit. Marburg, 1906. 8°.
- MUELLER H. — Ueber Hexachlor-m-ketohydrobenzoesäure. Marburg, 1907. 8°.
- MÜLLERLEILE R. — Das Verhalten der Pupillen bei der Tabes und der progressiven Paralyse. Marburg, 1906. 8°.
- NOACK H. — Ueber die Entwicklung des

- Mittelohres von *Emys europaea* nebst Bemerkungen zur Neurologie dieser Schildkröte. Marburg, 1906. 8°.
- NEUMANN E. — Ueber einen Fall von Dextrokardie. Ein Beitrag zur Lehre des Situs transversus partialis. Marburg, 1906. 8°.
- OETTINGER E. — Ueber stationäre Gasbewegungen mit Berücksichtigung der inneren Wärmeleitung. Marburg, 1907. 8°.
- OST J. — Die Regeneration der Extremitäten bei den Arthropoden. Marburg, 1907. 8°.
- OTTE H. — Samenreifung und Samenbildung bei *Locusta viridissima*. Marburg, 1907. 8°.
- PAULSEN J. — Der Begriff der Empfindung bei Fechner. Marburg, 1907. 8°.
- PIETSCHMANN C. — Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Leukämie Übersicht über die bisher publicierten einschlägigen Fälle unter Einbeziehung eigener Beobachtungen. Marburg, 1907. 8°.
- PLOEGER H. — Das Verhalten der Pupillen bei der Hysterie, Epilepsie, Neurasthenie, Migräne und beim Alkoholismus. Marburg, 1907. 8°.
- RASSBACH W. — Ueber die Reaktionen des Schwefelbleis mit Bleisulfat und Bleioxyd. Marburg, 1907. 8°.
- REICH P. — Das irreguläre Dentin der Gebrauchsperiode. Eine histologisch-topographische Studie über normale und pathologische Dentinbildung. Marburg, 1906. 8°.
- REINS H. — Zur Casuistik schwerer Blut-Erkrankungen in Schwangerschaft, Geburt und Wochenbett. Ein Fall von schwerer Anämie. Purpura hämorrhagica als Folge der Schwangerschaft. Marburg, 1907. 8°.
- ROSSBACH E. — Beiträge zur Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Redien. Leipzig, 1906. 8°.
- SALING T. — Zur Kenntnis der Entmicklung der Kreimdrüsen von *Tenebrio molitor* L. Marburg, 1906. 8°.
- SANDVOSS A. H. W. — Ungewöhnliche Lokalisationen des *Echinococcus* (Vorderarmmuskeln, Schilddrüse, Gallenblase und Niere). Marburg, 1908. 8°.
- SCHADE R. — Diabetes als Komplikation der Schwangerschaft. Marburg, 1906. 8°.
- SCHAEFER F. — Spermatogenese von *Dysticus*. Ein Beitrag zur Frage der Chromatinreduction. Naumburg, 1906. 8°.
- SCHARFF E. — Ueber das Leuchten des Phosphors und einiger seiner Verbindungen. Marburg, 1907. 8°.
- SCHINDEHÜTTE G. — Die Tertiärflora des Basalttuffs des Heichelskopfes bei Homberg a. d. E. Marburg, 1906. 8°.
- SCHMITT E. — Ueber Richtung und Gestalt der Interferenzstreifen keilförmiger Blättchen und ihre Anordnung zur Bestimmung der Dicke dünner Schichten. Marburg, 1907. 8°.
- SCHREYER F. — Ueber Aryl-Aminderivate des Glutacon- und Oxyglutaconaldehyds. Marburg, 1906. 8°.
- SCHWABE F. — Ueber die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Chinole und auf das 1-Methyl-Trichlormethyl-4-Keto-Dihydrobenzol. Marburg, 1907. 8°.
- SCHWABE W. — Beiträge zur Kenntnis der Homologen des Coffeins sowie des Pseudotheobromins. Marburg, 1907. 8°.
- SEMLER H. — Die Reduktionsprozesse im Eisenhochofen mit Berücksichtigung der thermochemischen Verhältnisse. Marburg, 1906. 8°.
- SIEBEL R. — Klinisches und Genetisches über Hydramnion. Marburg, 1907. 8°.
- SINN C. — Der Einfluss experimenteller Pankreasgangunterbindungen auf die Nahrungsresorption. Marburg, 1907. 8°.
- SUHL R. — Beiträge zur Kenntnis der p-Kressol und seiner Derivate. Marburg, 1906. 8°.
- TROPP W. — Ueber Dichinole des Phenanthrens und ihre Umwandlungsprodukte. Marburg, 1906. 8°.
- VELDEN R. v. d. — Koordinationstörungen des Kreislaufs. Marburg, 1907. 8°.

WEISS L. — Klinische und anatomische Beiträge zur Kenntnis der Tendovaginitis crepitans. Marburg, 1907. 8°.

WIEGEL H. — Petrographische Untersuchung der Basalte des Schwäbmerlandes bis an den Vogelsberg. Marburg, 1907. 8°.

WUCK E. — Ueber die Einwirkung von Brom und von Salpetersäure auf Oxy-

derivate des Tri- und Tetraphenylmethans. Marburg, 1906. 8°.

WUND M. — Feststellung der Kardinalpunkte der Sauerstoffkonzentration für Sporenkeimung und Sporenbildung einer Reihe in Luft ihren ganzen Entwicklungsgang durchführender, sporenbildender Bakterienspecies. Marburg, 1906. 8°.